Konstruktion und Matrixeffekte von ionenselektiven Elektroden

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

HANS-JOACHIM STRÜH

aus Sehlde

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546010_0043

Konstruktion und Matrixeffekte von ionenselektiven Elektroden

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

HANS-JOACHIM STRÜH

aus Sehlde

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 16.12.1977
Tag der mündlichen Prüfung am 21.12.1977
Berichterstatter: Prof. Dr. G.Stork
Mitberichterstatter: Prof. Dr. H.Klamberg

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Theoretische und methodische Grundlagen der Arbeit mit ionenselektiven Elektroden	2
2.1.	Die Nernst-Gleichung	3
2.2.	Der Selektivitäts-Begriff	4
3.	Ionenselektive Elektrodensysteme	7
3.1.	Grundlegende Konstruktionsprinzipien	8
3.2.	Entwicklung des Forschungsgebiets	11
3.3.	Anwendung	11
4.	Einflüsse der Membran-Matrix auf die Charakteristika einer ionenselektiven Elektrode	14
4.1.	Problem- und Aufgabenstellung	14
4.2.	Ursachen und Auswirkungen von Matrix-effekten	16
5.	Apparate und Reagenzien	22
6.	Die Berechnung der Aktivitäten und der Selektivitätskoeffizienten	23
6.1.	Aktivitätskoeffizienten	23
6.2.	Diskussion der Methoden zur Selektivitätskoeffizientenbestimmung	24
6.3.	Fehlerbetrachtung	34
7.	Homogene Preßlingmembran-Elektroden	39
7.1.	Herstellung	39
7.2.	Nitronnitrat	39
7.3.	Triphenylzinnchlorid und -fluorid	44

		Seite
7.4.	Lanthanfluorid	47
7.5.	Kaliumtetraphenylborat	50
7.6.	Nickel-Diacetyldioximat	53
8.	Flüssigmembranelektroden	55
9.	PVC-Membranelektroden	57
9.1.	PVC-Membranen nach Moody	58
9.2.	PVC-Diskelektroden	59
9.2.1.	Versuche zur Optimierung einer Kalium-Valinomycin-Elektrode	62
9.2.2.	Untersuchung einer neuen ionenselektiven Substanz	79
9.2.3.	Die Funktionsweise der inneren Ableitung	83
10.	Zusammenfassung	88
11.	Literaturverzeichnis	91

1. Einleitung

Bis vor ungefähr 10 Jahren war die klassische pH-Glaselektrode die einzige ionensensitive Membranelektrode, die zu Recht die Bezeichnung "selektiv" verdiente. Hauptsächlich mit der Entwicklung der Fluoridelektrode, die sich durch "einzigartige Selektivität" (Cammann (1)) auszeichnet, durch M.S. Frant und J.W. Ross (2) im Jahre 1966 gelang dann der Durchbruch aus dem Arbeitsgebiet der reinen Grundlagenforschung mit dem Schwerpunkt Membranpermeabilität und Diffusion, wo der Praktikabilität der verwendeten Sensoren wenig Augenmerk geschenkt wurde, zur Konstruktion von neuen, allgemein verwendbaren und bald auch in das Programm diverser Hersteller von Meßinstrumenten übernommenen ionenselektiven Elektroden. Das Vorbild der pH-Elektrode, die dank ihrer Eigenschaften, die sie dem "Ideal und Wunschbild aller Analytiker" (3) recht nahe kommen lassen, und ihrer Preisgünstigkeit mittlerweile in allen Bereichen der Chemie ihren Platz gefunden hat, war sicherlich ein Grund für den enormen Anstieg an Publikationen über ionenselektive Elektroden, der dazu führte, daß mittlerweile in der Review -Ausgabe 1976 von "Analytical Chemistry" das Gebiet Ionenselektive Elektroden nicht mehr unter Potentiometrie geführt wird, sondern einen gesonderten Artikel neben 33 anderen Hauptgebieten der analytischen Chemie eingeräumt bekommen hat (4).

Während die in der Anfangsphase des Booms erschienenen Arbeiten ihre Themen zum größten Teil in den unerschöpflichen Gebieten der Untersuchung von neuen potentiell ionenselektiven Substanzen bzw. der speziellen Anwendung einer ionenselektiven Elektrode fanden, ist meines Erachtens seit kurzem eine Hinwendung zu einer methodischeren Vorgehensweise in der Forschung festzustellen. Dieser Trend geht

sicherlich konform mit der Notwendigkeit der Hersteller, zu erweiterten Kriterien der Brauchbarkeit ihrer Sensoren zu gelangen. Unklare Selektivitätsangaben, komplizierte Handhabung bei der Regeneration der Membranphase, fehlende Informationen über Qualitätsunterschiede von gleichen Elektroden, die sich nur im Konstruktionsprinzip unterscheiden,und anderes mehr könnten zu Problemen vor allem bei potentiellen Käufern aus den Bereichen der klinisch-medizinischen Analytik, der Umweltanalytik und der industriellen Prozeßkontrolle werden und damit zu einer Stagnation des Absatzes dieser prinzipiell vielversprechenden, nur leider oft übereilt auf den Markt geworfenen Meßinstrumente führen.

Zu dieser notwendigen methodischen Grundlagenforschung hinsichtlich der Konstruktion ionenselektiver Membranelektroden, speziell der Bedeutung der Konzipierung der ionenselektiven Membran für verschiedene Funktionsparameter der Elektrode, versucht diese Arbeit einen Beitrag zu leisten.

2. Theoretische und methodische Grundlagen der Arbeit mit ionenselektiven Elektroden

Die Bezeichnungen "ionenselektive Elektroden, Membranelektroden, ionenspezifische Elektroden" umreißen bereits in wesentlichen Grundzügen den Begriff dieses analytischen Meßinstruments: Es handelt sich um eine elektrochemische Halbzelle, deren inneres Ableitsystem durch eine Membran von der Meßlösung getrennt ist und deren Potential nicht von der Gesamtaktivität der Lösung, sondern von der Aktivität einer Ionenart bestimmt wird. Die Beziehung zwischen der gegen eine Bezugselektrode gemessenen Potentialdifferenz und der Aktivität kann durch eine einfache thermodynamische Betrachtung erhalten werden, die im folgenden, da sie in allen Monographien über Elektrochemie zu finden ist, nur in Ansatz und Ergebnis dargestellt wird.

2.1. Die Nernst-Gleichung

Ausgehend von der allgemeinen Gleichung für das elektrochemische Gesamtpotential

(1) $\bar{\mu} = \mu + n \cdot F \cdot E$

μ = chemisches Potential,
n = Anzahl der pro Molekül ausgetauschten Elementarladungen,
F = Faraday-Konstante,
E = elektrostatisches Potential

und der Gleichgewichtsbedingung

(2) $\sum \bar{\mu}_i = 0$,

d.h. in diesem Falle:

(3) $\bar{\mu}$(Membranphase) = $\bar{\mu}$(Lösung),

erhält man für die elektrostatische Potentialdifferenz im Gleichgewichtszustand

(4) $E = \frac{1}{n \cdot F} \cdot \left[\mu(\text{Lösung}) - \mu(\text{Membran})\right]$

Unter Bezugnahme auf Standardzustände, wobei die chemischen Potentiale

(5) $\mu_i = \mu_i^\circ + R \cdot T \cdot \ln a_i$

μ° = chemisches Standardpotential,
R = allgemeine Gaskonstante
T = Temperatur in Kelvin
a = Aktivität

gleichgesetzt werden, und Zusammenfassung aller konstanten Faktoren kann Gl. 4 in die für alle ionenselektiven Elektroden geltende Grundgleichung umgeformt werden, die eine Form der klassischen Nernst-Gleichung darstellt. Man erhält dann:

(6) $\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a$

Diese Beziehung drückt aus, daß eine Aktivitätsänderung um den Faktor 10 eine Potentialänderung von der Größe $\frac{R \cdot T}{n \cdot F}$ bewirkt. Sie ist die "Nernst-Steigung" der Potentialdifferenz - log (Aktivität) - Eichkurve (58,1 mV bei 20° C und einwertigen Ionen). Wie weit sich der durch diese Gleichung beschriebene lineare Bereich der Eichkurve er-

streckt, hängt sowohl von der Art als auch der Konstruktion der Membranelektrode ab. Bei käuflichen Elektroden geht der Meßbereich meist über 5 bis 6 Dekaden; in Publikationen über noch unausgereifte Systeme sind natürlich auch oft wesentlich schlechtere Werte zu finden.

Die Eichkurvenkrümmung im Bereich niederer Konzentrationen kann für einige Elektroden aus der Löslichkeit der in die Membran inkorporierten ionensensitiven Substanz abgeleitet werden. Die in die Nernst-Gleichung eingehende Aktivität bzw. Konzentration wird damit im Bereich der Erfassungsgrenze um einen mit dem Löslichkeitsprodukt der betreffenden Substanz zusammenhängenden Betrag größer als die vorgelegte Konzentration; die Erfassungsgrenze selbst ist ebenfalls direkt aus dem Löslichkeitsprodukt zu ersehen. Eine allgemeine Form einer die Erfassungsgrenze berücksichtigenden Nernst-Gleichung leiteten N. Kamo u.a. (5) ab.

2.2. Der Selektivitäts-Begriff

Der Begriff "Ionenselektivität" kann durch zwei Grenzfälle umrissen und qualitativ erfaßt werden: "Ionensensitivität" und "Ionenspezifizität". Letztere bedeutet absolute Gültigkeit der Nernst-Gleichung, d.h. potentialbestimmend ist nur eine einzige, spezifische Ionenart. Auch von den besten bisher entwickelten Elektroden wird diese Bedingung zwar oft für die üblichen praktischen Zwecke erfüllt, aber nie für alle denkbaren Möglichkeiten, z.B. Messungen in Lösungen mit Störionen in extrem hoher Konzentration. Deshalb wird die Bezeichnung "spezifisch" nur noch selten verwendet.

Bloße Sensitivität gegenüber Ionen dagegen reduziert die Anwendbarkeit der Nernst-Gleichung auf Lösungen mit nur einem anionischen bzw. kationischen Bestandteil. In gemischten Lösungen geht dagegen in den Faktor a die Summe aller Aktivitäten ein, d.h. es liegt eine "anionensensitive"

oder eine "kationensensitive" Elektrode vor. Außerdem werden manchmal noch Membranen, die nicht einmal die Forderung nach Semipermeabilität für Anionen oder Kationen erfüllen, als ionenselektive Elektrodenmembranen publiziert; bei diesen ist die Steigung der erhaltenen Eichkurven auf jeden Fall kleiner als die Nernst-Steigung - im Grenzfall gleicher Permeabilität für Anion und Kation gleich Null- , und wird in ihrem Vorzeichen von der Differenz der Ionenbeweglichkeiten bestimmt, z.B. ist die Steigung bei einer Polyäthylenmembran (6) für HCl +37 mV/Dekade, für KCl 0 mV/Dekade, für NaCl -12 mV/Dekade und für $CaCl_2$ und $MgCl_2$ -20mV/Dekade. Messungen mit einer solchen Membran sind also nur in einfachsten Lösungen möglich; es ist sehr fraglich, ob hiermit Calcium-und Magnesiumbestimmungen durchgeführt werden können, wie die Autoren dieser Veröffentlichung angeben.

Der damit immer noch recht weitgefaßte Begriff "Ionenselektive Membran" sollte m.E. begrenzt sein von den Extremfällen "Ionensensitive" - d.h. in ihrem Potential von Anionen oder Kationen bestimmte - Membran und "ionenspezifische Membran".

Quantitativ gefaßt, bedeutet dies die Substitution des für den Fall der reinen Sensitivität geltenden, oben erwähnten Faktors $\sum a_i$ durch einen Term, in dem das Meßion und die "Störionen" mit Selektivitätskoeffizienten eingehen. Man erhält eine empirische Nernst-Gleichung, die sogenannte Nikolsky-Gleichung:

(7) $$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{R \cdot T}{z_M \cdot F} \cdot \ln \left[a_M + \sum_{a_s} K_{MS} \cdot a_s^{z_M / z_s} \right]$$

z_M = Ladung des Meßions,

z_s = Ladung der Störionen,

a_M = Aktivität des Meßions,

a_s = Aktivität der Störionen,

K_{MS} = Selektivitätskoeffizient; auch die Bezeichnungen K_{ij} und K_{AB} werden verwendet

K_{MS} - Werte werden i.a. zwischen O (Spezifizität) und 1 (keine Selektivität, d.h. nur Sensitivität) angegeben. Gelegentlich findet man auch K_{MS} -Werte >1, was Selektivität bezogen auf das Störion bedeutet.

Bei bekannten Selektivitätskoeffizienten ermöglicht diese Beziehung die Abschätzung der Störionenkonzentration, die für einen bestimmten tolerablen Fehler maximal vorliegen darf. Für den Analytiker stellt sich also nicht die Frage, ob eine Elektrode ganz allgemein von ihren K_{MS} -Werten her als selektiv gelten kann, sondern die, ob sie unter bestimmten Bedingungen selektiv genug ist. Einige Beispiele seien angeführt:

Die auf einem Komplexbildner, einem sogenannten "Neutral Carrier", basierende Natriumelektrode (7) ist trotz ihrer Selektivitätskoeffizienten von

$K_{Na-K} = 5{,}0 \cdot 10^{-1}$, $K_{Na-H} = 5{,}6 \cdot 10^{-1}$, $K_{Na-NH_4} = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$,

$K_{Na-Ca} = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$

für klinisch-medizinische Messungen geeignet, da alle potentiellen Störionen nur in geringer Konzentration vorliegen.

Demgegenüber ist ein Nonactinelektrode für Ammoniumionen (8), deren K_{MS}-Werte wesentlich geringer sind

($K_{NH_4-Na} = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$, $K_{NH_4-K} = 1{,}2 \cdot 10^{-1}$, $K_{NH_4-H} = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$,

$K_{NH_4-Ca} = 1{,}7 \cdot 10^{-4}$)

z.B. für direkte Blutserum-Bestimmungen nicht selektiv genug, es sei denn, es liegen besondere Verhältnisse hoher Ammoniumgehalte wie bei Lebererkrankungen vor.

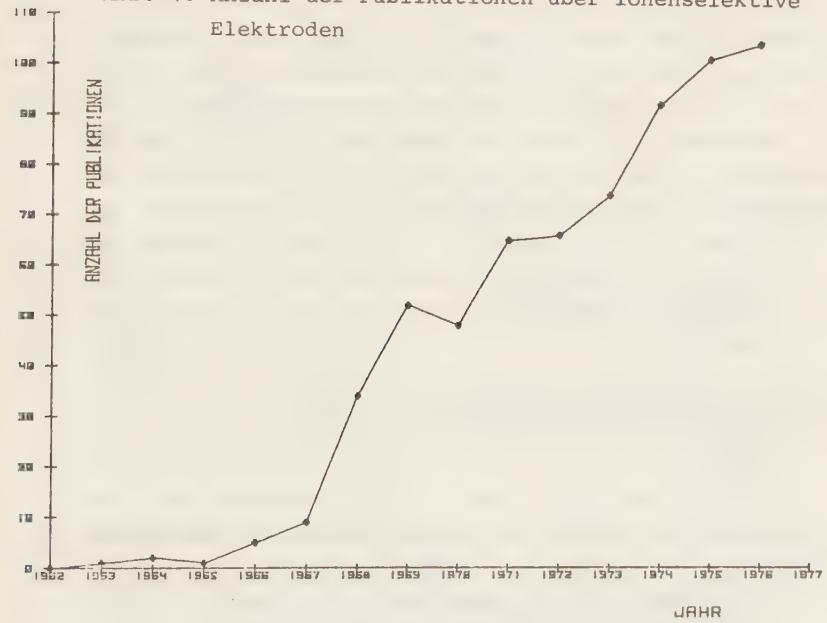
Ein anderer Fall wiederum ist die auf Ca-di(n-decyl)-phosphat in Decanol basierende Calciumelektrode, deren mangelnde Selektivität gegenüber Magnesium sie als sogenannte "Divalent-Elektrode" zur Wasserhärtebestimmung geeignet macht (9).

Außerdem kann natürlich oft eine ionenselektive Elektrode, die für ein direkt-potentiometrisches Verfahren nicht selektiv genug ist, trotzdem noch die Funktion einer Indikatorelektrode bei einer potentiometrischen Titration erfüllen.

3. Ionenselektive Elektrodensysteme

In welchem Maße die Zahl der Publikationen über ionenselektive Elektroden während des letzten Jahrzehnts zugenommen hat, ist aus Abb. 1, in der die in 6 analytischen Zeitschriften * erschienenen Literaturstellen summiert sind, zu ersehen.

Abb. 1: Anzahl der Publikationen über ionenselektive Elektroden



Schon eine tabellarische Auflistung aller bisher untersuchter Substanzen würde mehrere Seiten füllen. Im folgenden soll deshalb nur ein kurzer Überblick über Konstruktionsprinzipien, Entwicklung des Forschungsgebiets und wichtigste Anwendungsgebiete vermittelt werden. Für

* Analytical Chemistry, Analytica Chimica Acta, Talanta, Zeitschrift für analytische Chemie, Zhurnal Analiticheskoi Khimii, Mikrochimica Acta.

weitere Details sei an die in den letzten 3 bis 4 Jahren erschienenen Monographien von K. Cammann (1), E. Pungor (1o), J. Koryta (11) und N. Lakshminarayanaiah (12) sowie an die neuesten Übersichtsartikel von R.P. Buck (4), W. Simon u.a. (13), G.G. Guilbault (14), B.P. Nikolskiiu.a. (15), J.D.R. Thomas/G.J. Moody (16), J. Koryta (17) sowie W.D. Meredith (18) verwiesen.

3.1. Grundlegende Konstruktionsprinzipien

Für die Klassifizierung der ionenselektiven Elektroden sind bisher noch keine einheitlichen Kriterien vorgeschlagen worden. Von den verschiedenen Autoren werden Bezeichnungen verwendet, die entweder auf den zugrundeliegenden chemischen Prozeß (z.B. Ionenaustauscher-Membranelektrode) oder auf das Konstruktionsprinzip (z.B. Coated wire-Elektrode) oder den Verwendungszweck (z.B. Enzymmembran-Elektrode) schließen lassen. Vor allem im Hinblick auf die Art der Membrankonstruktion fehlt eine festgelegte Nomenklatur: so kann z.B. der Terminus "Flüssigmembran-Elektrode" im Titel einer Publikation sowohl auf eine flüssige Membran bzw. ein mit einer Flüssigkeit getränktes Diaphragma hinweisen, aber es kann sich durchaus auch um eine PVC-Elektrode mit einer flüssigen ionenselektiven Substanz als Weichmacher oder um eine mit einer Flüssigkeit imprägnierte Selektrode (siehe unten) handeln.

Zur Aufstellung eines Klassifikations-Schemas der ionenselektiven Elektroden ist es m.E. notwendig, zwischen Grundsubstanz-, Membran- und Elektrodentyp begrifflich zu differenzieren. Der folgende Überblick versucht, alle bisher untersuchten Systeme tabellarisch zu erfassen.

A) Ionenselektive Grundsubstanzen

1. Gläser
2. schwerlösliche Niederschläge (z.B. AgJ, LaF_3)
3. Ionenaustauscher (z.B. Tetraalkylammoniumsalze)
4. Komplexbildner (in der Literatur wird oft der Ausdruck "Carrier", bei ungeladenen cyclischen Polyäthern u.ä. auch "Neutral Carrier" verwendet)

B) Membrantypen

I. Festkörpermembranen

1. homogene
   a) Glasmembranen
   b) Einkristallmembranen
   c) Membranen aus erstarrten Schmelzen
   d) Preßlingmembranen
   e) Sinterpreßlingmembranen

2. heterogene
   a) Mischpreßlinge der ionenselektiven Substanz mit einem Polymeren
   b) Mischpreßlinge mit einem guten Ionenleiter, meist Ag_2S

3. Polymermembranen
   a) Membranfilme, die durch Evaporation einer Lösung von ionenselektiver Substanz, Polymer und eventuellem Weichmacherzusatz in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel entstanden sind.

II. Flüssig-Membranen

Bei den kommerziellen Elektroden durchtränkt die flüssige ionenselektive Membranphase ein poröses Diaphragma, wobei Diffusionsverluste aus einem im Elektrodenkörper befindlichen Reservoir ausgeglichen werden.

C) Elektrodentypen

1. Membranelektroden mit Innenlösung konstanter Zusammensetzung und innerer Referenzelektrode.

2. Membranelektroden ohne Innenlösung

a) Direkte Kontaktierung Membran - innere Ableitung

b) sog. Coated wire-Elektroden (19): ein Polymer wird direkt auf einen Platindraht aufgebracht. Zum selben Grundtyp zählen die sog. Diskelektroden von J.G. Schindler und W. Riemann (20), auf die in Abschnitt 9.2. näher eingegangen wird.

c) Selektroden (21): hier wird die aktive Phase auf einen mit Teflon hydrophobisierten Graphitstab aufgebracht.

Zwei weitere Elektrodenarten, Enzym-und Gaselektroden, seien hier noch aufgeführt, obwohl sie weniger vom Konstruktionstyp als vom Verwendungszweck her definiert sind.

Enzymelektroden: Hier wird eine Membran mit einem immobilisierten Enzym mit einer herkömmlichen ionenselektiven Elektrode gekoppelt. Mit einer solchen Anordnung kann z.B. auf Grund der Reaktion

$$\text{Harnstoff} + 2\ H_2O \xrightarrow[\text{(Membran)}]{\text{Urease}} 2\ NH_4^+ + CO_3^{2-}$$

mit Hilfe einer Ammoniumelektrode Harnstoff quantitativ bestimmt werden.

Bei den bisher publizierten Enzymelektroden wurden Indikatorelektroden für CN^-, J^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, SCN^-, F^-, Ag^+, NH_4^+, Cu^{2+}, pH, O_2, CO_2 und Acetylcholin verwendet.

Gaselektroden: Bei diesem Sensortyp ist die ionenselektive Elektrode durch eine gasdurchlässige Membran oder durch einen Luftspalt ("Air gap-Elektrode" (22)) von der Meßlösung getrennt. Gemessen wird die durch das hineindiffundierende Gas bewirkte Veränderung der Innenlösung, z.B. die Verschiebung des Gleichgewichts

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

durch eindiffundierendes CO_2. Sie wird mittels einer pH-Indikatorelektrode verfolgt. Bisher sind CO_2-, NH_3-, SO_2-, NO/NO_2-, H_2S-, HCN- und HF-Elektroden im Handel erhältlich.

3.2. Entwicklung des Forschungsgebiets

Ohne auf die vielen theoretischen Arbeiten über Membranphänomene einzugehen, sollen hier nur die nach meinen Begriffen wegweisenden Arbeiten über die praktische Weiterentwicklung der ionenselektiven Elektroden in einer chronologischen Übersicht (Tabelle 1) aufgeführt werden. (siehe Seite 12)

Zum jetzigen Zeitpunkt existieren etwa 25 relativ weit entwickelte und auch im Handel (Firmen: Beckman , Corning, Ingold, Metrohm, Orion, Philips, Radelkis und Radiometer) erhältliche ionenselektive und Gas-Elektroden. Die Gesamtzahl der untersuchten Elektroden ist nach meiner Schätzung um den Faktor 15 größer, wobei nur grundsätzlich neue Membransubstanzen, nicht Variationen bezüglich Membran- oder Elektrodenkonstruktion mitgezählt sind. So sind allein ca. 40 Cu-, 20 K-, und 20 Hg-Elektroden beschrieben worden.

3.3. Anwendung

Für den Einsatz der ionenselektiven Elektroden ist besonders wichtig, daß keine aufwendige Probenvorbereitung notwendig ist. Darin und auf dem Gebiet der Meßtechnik liegen ihre Vorzüge in der analytischen Praxis.

Da der Meßbereich sich meist über 5 bis 6 Dekaden erstreckt, ist ein vorgeschalteter Anreicherungs- bzw. Verdünnungsschritt selten nötig. Auch gefärbte oder viskose Lösungen können ohne weiteres direkt untersucht werden; es ist daher im Regelfall keine aufwendige Vorbehandlung der Lösungen wie Destillation, Filtration etc. notwendig. Für manche Zwecke ist außerdem noch der Vorteil der Messung ohne Substanzverlust von Bedeutung.

Von der meßtechnischen Seite sind besonders die Möglichkeiten der kontinuierlichen Messung, der leichten Automatisierbarkeit und Miniaturisierung zu erwähnen, sowie natürlich allgemein die vom Apparativen her wenig aufwendige Handhabung und damit der mögliche Einbau der ionenselektiven Elektroden in Batteriegeräte zur Feldmessung.

Tab. 1 : Chronologische Übersicht über die Entwicklung der ionenselektiven Elektroden

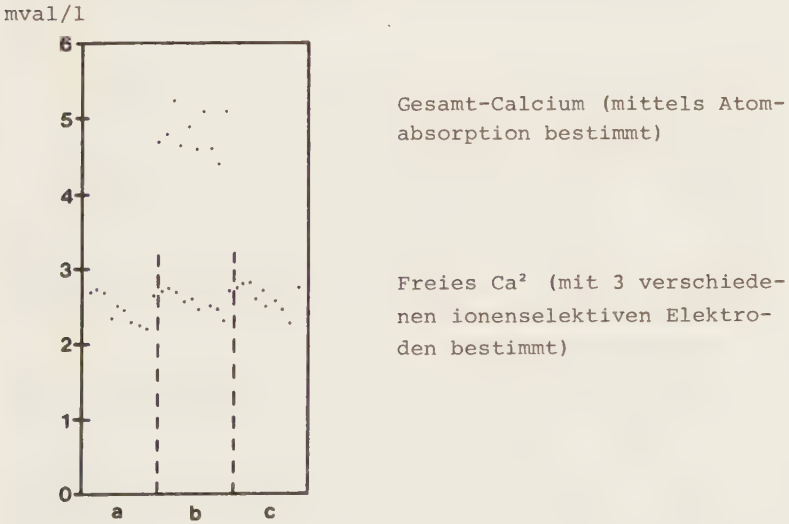
Jahr	Autoren	Elektrode	Lit.
1906	M.Cremer	pH-Glaselektrode	23
1937	I.M.Kolthoff/H.L. Sanders	Ag-Halidmembranen (Schmelzen) als Cl^--,Br^-- und J^--Elektroden	24
1950	M.R.J.Wylie/H.W. Patnode	Ionenaustauscher in Polymethylmetacrylat und Polystyrol	25
1957	G.Eisenman/D.O.Rudin/ J.U.Casby	Natrium-Glaselektrode	26
1958	W.Severinghaus/A.F. Bradley	CO_2-Elektrode	27
1964	E.Pungor/J.Havas/ K.Toth	Silikongummimembranen	28
1966	M.S.Frant/J.W.Ross	LaF_3-Einkristallmembranelektrode	2
1967	J.W.Ross	Ca-Didecylphosphat-Flüssigmembranelektrode	29
1969	L.A.R.Pioda/V.Stankova/W.Simon	Kalium-Valinomycin-Elektrode	30
1969	J.W.Ross	Heterogene Membranelektrode mit Ag_2S	31
1969	G.G.Guilbault/ J.G.Montalvo jr.	Enzymelektrode	32
1970	J.Ruzicka/J.C.Tjell	Selektrode	21
1970	G.J.Moody/R.B.Oke/ J.D.R.Thomas	PVC-Membranelektrode	33
1971	R.W.Cattrall/ H.Freiser	Coated wire-Elektroden	19
1972	D.Ammann/E.Pretsch/ W.Simon	Ca -selektiver synthetischer Neutral Carrier	34

Auf Grund all dieser genannten Vorteile und dazu noch des nicht zu unterschätzenden der relativen Kostengünstigkeit scheinen ionenselektive Elektroden für folgende Anwendungsgebiete geradezu prädestiniert zu sein:

1.) die industrielle Prozeßkontrolle;
2.) Wasser- und Luftuntersuchungen in der Umweltanalytik;
3.) die klinisch-medizinische Analytik.

Sie ist meines Erachtens das wichtigste Anwendungsgebiet der ionenselektiven Elektroden, denn einerseits ist hier in vielen Fällen die Kenntnis der Aktivität der ungebunden vorliegenden ionischen Spezies notwendig, die z.T. erheblich vom Gesamtgehalt abweichen kann, wie Abb 2. (35) zeigt.

Abb.2: Freies und Gesamt-Calcium im Serum



a: Ca-Salz der Didecylphosphorsäure in Dioctylphenylphosphonat
b: Orion-Ionenaustauscher Nr.98-20-02
c: Elektrisch neutraler Ca-Carrier

Andererseits kann bei manchen klinischen Fällen eigentlich nur die Direktkontrolle am Patienten (35 a) und kaum die bisher übliche,bis zu mehreren Stunden zeitverzögerte

Analyse im Labor dem Arzt die nötigen Informationen vermitteln.

Außerdem bietet diese Direktkontrolle mit ionenselektiven Elektroden für die Zukunft die Möglichkeit einer automatisch gesteuerten Therapie, z.B. bei Infusionen.

4. Einflüsse der Membran-Matrix auf die Charakteristika einer ionenselektiven Elektrode.

4.1. Problem- und Aufgabenstellung

Die Bezeichnung "Grundsubstanz der ionenselektiven Elektrode" kann leicht den Eindruck erwecken, als ob mit ihr der alles bestimmende Faktor gegeben und die Frage der Wahl des Membrantyps mehr eine praktisch-technische sei. Natürlich ist die Grundfunktion einer ionenselektiven Elektrode, eine Ionenart mit einer gewissen Selektivität gegenüber bestimmten anderen Ionen anzuzeigen, von dieser Grundsubstanz abhängig, d.h. eine Membran mit einem Komplexbildner, dessen Metallion-Komplexen eine bestimmte Reihenfolge der Gleichgewichtskonstanten zuzuordnen ist, wird in der Regel in ihrem Selektivitätsverhalten von diesen Stabilitätskonstanten bestimmt. Nur ist mit dieser sozusagen "prinzipiellen Selektivität" meistens noch nicht viel über die Verwendungsfähigkeit einer solchen ionenselektiven Elektrode ausgesagt, und man findet deshalb in der Literatur fast zu jeder Erstpublikation einer Elektrode mit einer neuen, einigermaßen vielversprechenden Grundsubstanz eine Reihe von Folgepublikationen, die sich mit der Optimierung bzw. mit Optimierungsversuchen durch Wahl einer geeigneten Membrantype und Variation der Bedingungen der Membranherstellung befassen. Meines Erachtens ist die bloße Veröffentlichung über eine neue Elektrodensubstanz auf den Erkenntniswert für das Forschungsgebiet hin betrachtet als weniger bedeutend zu bewerten als die über eine neue Möglich-

keit der Membran- bzw. Elektrodenkonstruktion- bzw. Optimierung. Denn bei ersterer handelt es sich, außer natürlich für den Fall der Erschließung einer ganz neuen Substanzklasse für die Verwendung in ionenselektiven Elektroden, im wesentlichen nur darum, bekannte selektive Verbindungen aus Gravimetrie, Photometrie, Komplexometrie usw., die die Grundbedingung der Schwerlöslichkeit in Wasser erfüllen, in eine Membran zu inkorporieren. Die Selektivität, die ein solches Reagenz bei seiner Verwendung in einer der aufgeführten analytischen Methoden besitzt, muß dabei durchaus nicht in die Selektivität der Elektrode übergehen und wird es im Regelfall auch nicht, d.h. es bleibt vorerst bei der erwähnten "prinzipiellen Selektivität", die dann durch Optimierung der Membran gegebenenfalls gesteigert werden kann.

Zu diesem skizzierten Problemkreis soll diese Arbeit einen Beitrag leisten. Zuerst sollte untersucht werden, wie sich die Art der Membrankonstruktion auf verschiedene Parameter einer ionenselektiven Elektrode auswirkt, wobei als Grundsubstanzen einige bisher nicht bzw. ohne Erfolg geprüfte Verbindungen und einige, die bisher nur in einer einzigen Membrantype getestet wurden, herangezogen wurden.

Nach diesen Untersuchungen mehr allgemeinen Charakters stellte sich dann die Aufgabe, anhand einer bestimmten Elektrodenkonstruktion, die auf Grund verschiedener, unten erläuterter Kriterien sowohl von der Praktikabilität her Vorteile gegenüber anderen Sensortypen bietet als auch für eine genauere Untersuchung von Matrixeffekten besonders geeignet ist, eine Studie zur Optimierung einer Kaliumelektrode durchzuführen.

4.2. Ursachen und Auswirkungen von Matrix-Effekten

Bevor auf die durchgeführten Versuche und deren Ergebnisse eingegangen wird, scheint es mir notwendig, die oben angeführte allgemeine Problematik der Membranmatrix zu konkretisieren. Die folgende kurze Übersicht über Matrixeffekte bei ionenselektiven Elektroden soll einige wesentliche Phänomene erläutern und erhebt folglich keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Nicht nur die "technischen" Funktionsparameter einer ionenselektiven Elektrode wie Potentialkonstanz, Einstellzeiten, Reproduzierbarkeit der Messungen und Lebensdauer können durch die Wahl eines geeigneten Membran- und Elektrodentyps beeinflußt werden, auch die physikalisch-chemisch charakterisierten Eigenschaften wie Steigung und Ausdehnung des linearen Bereichs der Eichkurve, Erfassungsgrenze und Selektivitätskoeffizienten unterliegen matrixbedingten Modifikationen. Der Begriff "Matrix" muß dabei sehr weitgefaßt werden, wie aus der folgenden Zusammenstellung der möglichen Einflüsse zu ersehen ist:

1.) Grundsubstanz:

Ein Verzicht auf sorgfältige Reinigung kann zu "poor response or erratic behaviour" (36) führen. Besonders wichtig ist die Reinheit einer Substanz bei organischen Ionenaustauschern oder Neutral Carriers; so wurde nachgewiesen, daß die starke pH-Abhängigkeit einer bestimmten käuflichen Nitrat-Elektrode auf Verunreinigungen des Tridodecylhexadecylammoniumnitrats mit höchstwahrscheinlich Tridodecylhydrogenammoniumnitrat zurückzuführen ist (37). Falls es sich um gefällte Niederschläge handelt, so muß sehr häufig die optimale Fällungsmethode eruiert werden.

Meistens ist ein Überschuß einer Komponente notwendig, um brauchbare Selektivitäten zu erhalten, z.B. bei Ag_2S ein Sulfidüberschuß (38), bei Silber-Diäthyldithiocarbamat ein $AgNO_3$-Überschuß (39), bei LaF_3 und CaF_2 ein Metallion-Überschuß (40). Käufliches LaF_3 ergab bei dem Membrantyp der Publikation (40), einer heterogenen Silikongummimembran, keine Sensitivität. Auch die Voluminösität des Niederschlags kann von Bedeutung sein (40). Bei AgJ- Membranen spielt die Kristallmodifikation eine Rolle (41): Mit der γ-Form, die durch $AgNO_3$-Überschuß bei der Fällung und außerdem durch hohen Druck und hohe Temperatur bei der Herstellung des Membranpreßlings begünstigt wird,

kann eine bessere Erfassungsgrenze der Elektrode erreicht werden als bei der β-Form. Ein ähnlicher Effekt ist bei AgCl zu beobachten, wo eine solid-state-Herstellungsmethode zu besseren Ergebnissen als die naßchemische führt (42).

2.) Membrantyp:

Allgemein ist festzustellen, daß die besonders leicht herzustellenden Flüssigmembranelektroden durch die bei ihnen auftretenden Komplikationen bezüglich Handhabung, Regeneration der Membranphase, Potentialkonstanz und Einstellzeiten am meisten Probleme aufwerfen. Dagegen liegen bei homogenen Membranen die Schwierigkeiten auf seiten der Herstellung, d.h. der mechanischen Stabilität, der Befestigung u.a. Die Vorteile dieser beiden Konstruktionstypen, leichte Herstellbarkeit auf der einen und zufriedenstellende praktisch-technische Eigenschaften auf der anderen Seite, vereinigen im allgemeinen die heterogenen und besonders die Polymermembranen.

Hinsichtlich der Selektivität wird meistens festgestellt, daß der Wechsel von einer Flüssig- zu einer Polymer-Mem-

bran sich positiv auswirkt (43), wobei der Elektrodentyp (flüssige oder feste innere Ableitung) meist ohne Einfluß bleibt (44). Umfassende Vergleiche zwischen verschiedenen Membran- und Elektrodentypen sind, soweit mir bekannt ist, nicht veröffentlicht worden, was wohl u.a. darauf zurückzuführen ist, daß eine gegebene Membrangrundsubstanz sich selten für alle Membrantypen eignet; so verlieren z.B. ionenselektive Gläser in heterogenen Membranen ihre Selektivität (45).

3.) Bei gegebenem Membrantyp können folgende Parameter Matrixeffekte hervorrufen:

a) Beschaffenheit des Lösungsmittels bei Flüssigmembranen und des Weichmachers bei Polymermembranen.

Das Lösungsmittel wirkt sich auf Erfassungsgrenze (46), Steigung der Eichkurve (47) und Selektivitätskoeffizienten (48) aus. Öfters wurde festgestellt, daß die relative Schwerlöslichkeit der ionenselektiven Substanz in einem bestimmten Lösungsmittel dieses als Membran-Lösungsmittel gerade geeignet macht (49), d.h. eine bessere Erfassungsgrenze bewirkt. Für den Einfluß der Lösungsmittel auf die Selektivität sind bisher noch kaum Gesetzmäßigkeiten aufgefunden worden, abgesehen von dem Einfluß der Dielektrizitätskonstante auf die Selektivitätsverhältnisse zwischen ein- und zweiwertigen Kationen (34). Über die an sich nötige Untersuchung des Lösungsmittels ohne Zusatz ionenselektiver Substanz ist bisher selten berichtet worden, was nach meinen Erfahrungen wohl darauf zurückzuführen ist, daß eine solche Flüssigmembran meistens als Isolator wirkt. Die wenigen Publikationen darüber brachten interessante Ergebnisse: So waren Lösungsmittel wie Tetrachloräthan anionen -, vor allem NO_3^-, ClO_4^-- und J^--selektiv (50), n-Decanol Li^+-selektiv (51). (Allerdings

muß dabei,wie unten noch ausgeführt wird, auch die Art der Trennmembran berücksichtigt werden.)

Die charakterisierten, durch das Lösungsmittel bewirkten Matrixeffekte treten in ähnlicher Form auch bei Polymermembranen mit Weichmacher-Zusatz auf. Ein wichtiges Beispiel für die Beeinflussung der Selektivität ist die auf dem Calciumsalz der Didecylphophorsäure basierende PVC-Elektrode,die mit Dioctylphenylphosphonat-Zusatz als Calcium-Elektrode, mit Decanol nur als sogenannte "Divalentelektrode" für zweiwertige Kationen fungieren kann (52).

Auch bei diesem Membrantyp sind bisher nur wenige Untersuchungen von lediglich Weichmacher enthaltenden Membranen angestellt worden; bekannt ist z.B. die pH-Sensitivität mancher Weichmacher (53).

Zusätzlich zu den bei Flüssigmembranen auftretenden Phänomenen muß außerdem noch der Einfluß auf Lebensdauer und Einstellzeiten beachtet werden, sowie die nicht zu große Differenz der Löslichkeitsparameter der Grundsubstanz und des Weichmachers, die sonst zu Potentialdriften führen kann (37).

b) Konzentrations- bzw. Mischungsverhältnisse in der Membran.
Durch Optimierung dieser Parameter kann vor allem eine Verbesserung der Eichkurve im Hinblick auf Steigung und Erfassungsgrenze erreicht werden, aber auch die Selektivitäten werden beeinflußt. Allgemeine Angaben sind kaum möglich; je nach Substanz sind einmal möglichst niedere Konzentrationen günstig (54), das anderemal sollte die Lösung gesättigt sein bzw. möglichst viel Substanz in die heterogene oder Polymermembran inkorporiert werden (37).

Offenbar existiert oft ein mittlerer Bereich, in dem diese Verhältnisse keine besonders große Rolle spielen (55).

c) Beschaffenheit der Trennmembran bei Flüssigmembranelektroden und der Membran-Trägersubstanz bei heterogenen und Polymermembran-Elektroden.

Die Membranen, die die flüssige Membranphase von der Meßlösung trennen, verhalten sich häufig selbst, wenn auch meist in geringeren Maße, ionenselektiv; als Zubehör zu den Orion-Flüssigmembranelektroden wird für jeden Ionenaustauscher eine besondere Membran angeboten, wobei zwischen kationischen und anionischen Membranen große Unterschiede festzustellen sind (50).

Die Membransubstanzen bei heterogenen und Polymermembranen dagegen sollten inert sein. Fehldeutungen können dabei auftreten, wenn sich eine ursprünglich eigentlich inerte Membran durch Zugabe einer zu testenden ionenselektiven Substanz verändert, z.B. unvollständig polymerisiert, und dadurch selbst ionensensitiv wird (56). Bei diesen Membranen spielt auch die Membrandicke eine wenn auch relativ geringe Rolle (57).

Ein weites Feld für die Optimierung von Matrixeffekten ist natürlich die Herstellung von Sinterpreßlingen, bei der Temperatur, Druck und die Menge des meistens zugegebenen Ag_2S variiert werden können.

4.) Außerdem müssen oft noch Einflüsse mehr technischer Art beachtet werden:

So funktionieren manche Elektroden erst nach längerer

Vorbehandlung (58), d.h. Stehenlassen in einer Lösung mit dem zu messenden Ion. Die weitere Gebrauchsdauer wirkt sich teils positiv (59), teils negativ (57) auf die Selektivitätskoeffizienten aus.Bei homogenen und Ag_2S-Membranen muß die Membranoberfläche sowohl als Vorbehandlung als auch nach längerer Gebrauchszeit poliert werden, um optimale Steigungen, Einstellzeiten und stabile Potentiale zu gewährleisten (60). Zu diesem Komplex zählt auch noch die Methode der Membranbefestigung; so wurde festgestellt, daß bei LaF_3-Elektroden die Art der Verkittung des Kristalls mit dem Elektrodenkörper für die Elektrodeneigenschaften wichtiger ist als die Kristallqualität (61). Abschließend muß noch herausgestellt werden, daß Optimierung natürlich oft leider nicht bedeuten kann, durch Variation verschiedener Membraneigenschaften zu einer wirklich in Bezug auf jedes der oben genannten Kriterien optimalen Elektrode zu gelangen, sondern daß es oft nur möglich ist, einen guten Kompromiß anzustreben. Einige Beispiele seien aufgeführt:

Bei Flüssig- und Polymermembranen hat eine Erhöhung der Membrankonzentration bzw. des Weichmachergehalts in der Regel eine Verringerung des Widerstands und damit bessere Einstellzeiten und stabilere Potentialanzeige zur Folge, kann aber gleichzeitig eine Verschlechterung in Bezug auf Steilheit, Erfassungsgrenze und Langzeitstabilität (62,63,64) bewirken. Auch bei heterogenen Membranen können die Auswirkungen des Mischungsverhältnisses von ionenselektiver Grundsubstanz und Ag_2S auf Steilheit, Reproduzierbarkeit und Lebensdauer widersprüchlich sein (65).

Bei der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels oder Weichmachers ist man auch oft gezwungen, einen Mittelweg einzu-

schlagen; so bewirkt z.B. in homologen Reihen von Alkoholen oder Phosphorsäureestern eine größere Kettenlänge einerseits bessere Erfassungsgrenzen und Selektivitäten, andererseits wegen des wachsenden Widerstandes schlechtere Potentialkonstanz (66).

Für den hier angesprochenen Kompromiß bei der Konzipierung der Membranzusammensetzung lassen sich kaum allgemeine Bedingungen angeben. Je nach Verwendungszweck einer ionenselektiven Elektrode kann eine spezielle Eigenschaft, z.B. optimale Selektivität oder schnelle Potentialeinstellung, besonders wichtig sein, so daß eventuell für Messungen im mittleren Konzentrationsbereich ohne größeren Störion-Anteil die Optimierung von Erfassungsgrenze und Selektivität zurücktreten kann zugunsten von Einstellzeit, Potentialkonstanz und Reproduzierbarkeit.

5. Apparate und Reagenzien

In diesem Abschnitt werden nur die allgemein verwendeten Meßanordnungen beschrieben; die Konstruktion der ionenselektiven Elektroden wird in den entsprechenden Kapiteln erklärt.

Die Messungen in gerührten Lösungen wurden mit Hilfe einer einfachen Standardanordnung durchgeführt: Die ionenselektive Elektrode und die Referenzelektrode (Metrohm EA 406 oder EA 437) tauchen in die in einem 100 ml-Becherglas befindliche Meßlösung. Bei Fluoridmessungen wurden Teflonbechergläser verwendet. Mit einem Magnetrührer und Magnetrührfisch wird gerührt, die Potentialeinstellung wird am Präzisions-pH-Meter Metrohm E 510 verfolgt.

Für die Versuche mit den sogenannten Disk-Elektroden von Schindler und Riemann (20) wurde eine Durchflußmeßanordnung benutzt, da diese Elektroden, obwohl sie auch

für andere Messungen verwendbar sind, sich dafür besonders eignen (siehe Abschnitt 9.2.).

Für die Berechnungen und das Zeichnen von Eichkurven, Selektivitätsdiagrammen u.a.standen die Computer "Hewlett-Packard 9830 A" (nebst Plotter "Hewlett-Packard 9862 A") sowie der Rechner TR 440 (Telefunken) im Rechenzentrum der Universität Marburg zur Verfügung.

Alle verwendeten Reagenzien waren von p.a.-Reinheit, soweit sie in dieser Qualität erhältlich waren. Für das Ansetzen der Lösungen wurde doppelt destilliertes Wasser benutzt.

6. Die Berechnung der Aktivitäten und der Selektivitätskoeffizienten

6.1. Aktivitätskoeffizienten

Da bei der Debye-Hückel-Gleichung zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten

(8) $\log f = -A \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}$

A = konstanter Faktor = 0,505 für wäßrige Lösungen bei 20° C

z = Ionenladung

I = Ionenstärke $= \frac{1}{2} \cdot \sum c_i \cdot z_i^2$

größere Abweichungen der gemessenen von den errechneten Werten schon bei Ionenstärken über 10^{-3} M auftreten, werden verschiedene, meist empirisch begründete Formeln angewendet. Bisher existiert noch keine allgemein empfohlene Methode zur Aktivitätsberechnung, was R.G.Bates und R.A.Robinson mit der düsteren Prognose kommentierten: "The lack of consistent standards for the equilibration of ion-selective electrodes, if long continued, permises to lead to chaos."(67)

In dieser Arbeit wurde eine Gleichung benutzt, die nach G.J.Moody und J.D.R.Thomas (68) sehr häufig bei der Arbeit mit ionenselektiven Elektroden verwendet wird. Die Aktivitätskoeffizienten werden danach wie folgt berechnet:

(9) $$\log f = - \frac{A \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot k \cdot \sqrt{I}}$$

f = Aktivitätskoeffizient
B = konstanter Faktor = 0,328 für wäßrige Lösungen bei 20° C
k = von der effektiven Größe des hydratisierten Ions abhängiger Parameter

Der Parameter k wird dabei von Moody und Thomas für einwertige Ionen mit 3 angegeben, während die Empfehlung von Metrohm (69), an die ich mich gehalten habe, ihn je nach Ionenart von 3 (für K^+, NH_4^+, Cl^- u.a.) bis 9 (für H^+) variiert.

Während für die Aufstellung der Eichkurven die Berechnungsmethode nicht so ins Gewicht fällt, kann sie möglicherweise bei der Bestimmung der Selektivitätskoeffizienten von größerer Bedeutung sein. Deshalb werden bei der dort durchgeführten Fehlerbetrachtung diese Einflüsse an einem Beispiel diskutiert.

6.2. Diskussion der Methoden zur Selektivitätskoeffizientenbestimmung

Auch für die Bestimmung der Selektivitätskoeffizienten liegt noch kein verbindliches Verfahren vor. So wird eine Reihe von Methoden angewendet, die natürlich alle von der Nikolski-Gleichung 7 ausgehen, in ihrer Art aber so unterschiedlich sind, daß das oben in Bezug auf die Aktivitätsberechnung prophezeite "Chaos" (67) hier durchaus entstehen könnte bzw. zum Teil schon entstanden ist. So fehlen in manchen Publikationen oft Angaben über die Bestimmungsmethode, über Konzentra-

tionsverhältnisse zwischen Meß- und Störionen oder über die für die Aktivitätsberechnungen verwendeten Formeln. Auch bei genauer Angabe aller Bedingungen kann methodisch bedingt eine große Schwankungsbreite der K_{MS}-Werte auftreten; so wurden für die Calcium-Elektrode von Orion Selektivitätskoeffizienten gegenüber Natrium von 10^{-4} bis $7 \cdot 10^{-2}$ publiziert (59). Man kann mit A.Hulanicki und Z.Augustowska also feststellen: Angaben über Selektivitäten sind "analytically meaningful only when the conditions of their measurement are strictly defined." (59)

Aus der Nikolski- Gleichung 7 erhält man für den allgemeinen Fall der Messung in Lösungen, bei denen sowohl die Aktivität des Meßions als auch des Störions variiert wird, folgende Gleichung:

(10) $$\Delta E = \frac{S}{z_M} \cdot \log \frac{a_{M2} + K_{MS} \cdot a_{S2}^{z_M/z_S}}{a_{M1} + K_{MS}\, a_{S1}^{z_M/z_S}}$$

$$S = 2{,}303 \cdot R \cdot T/F \quad = 58{,}1 \text{ mV/Dekade}$$

bei 20° C (Nernst-Steigung)

und damit für K_{MS}:

(11) $$K_{MS} = \frac{a_{M2} - a_{M1}\, 10^{z_M \cdot \Delta E/S}}{a_{S1}^{z_M/z_S} \cdot 10^{z_M \cdot \Delta E/S} - a_{S2}^{z_M/z_S}}$$

Diese Gleichung, die bei meinen Selektivitätskoeffizienten- Berechnungen angewendet wurde, wird bei verschiedenen anderen Bestimmungsmethoden durch Einschränkung der Variation von a_M und a_S vereinfacht.

Methode 1:

Diese Methode basiert auf der Messung der Potentialwerte zweier Lösungen, die jeweils nur Meßion <u>oder</u> Störion enthalten. Bei gleicher Aktivität und gleicher Wertigkeit erhält man

(12) $$\Delta E = \frac{S}{z_M} \cdot \log K_{MS}$$

und damit

(13) $$K_{MS} = 10^{z_M \cdot \Delta E/S}$$

Diese Methode, die Cammann als nur für Übersichtsmessungen gedacht bezeichnet, wird immer noch in einem Großteil der publizierten Arbeiten verwendet und wird auch in der Metrohm-Broschüre von 1971 empfohlen.

Eine Variante davon, die für den Fall gedacht ist, daß eine sehr geringe Störionenkonzentration gewählt werden muß, da sonst die Potentialstabilität verloren geht bzw. die Membran selbst angegriffen wird, ist die Messung in jeweils reinen Meß- und Störionlösungen, aber mit ungleichen Konzentrationen. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 14.

(14) $\log K_{MS} = \log a_M - \frac{z_M}{z_S} \cdot \log a_S + \frac{z_M \cdot \Delta E}{S}$

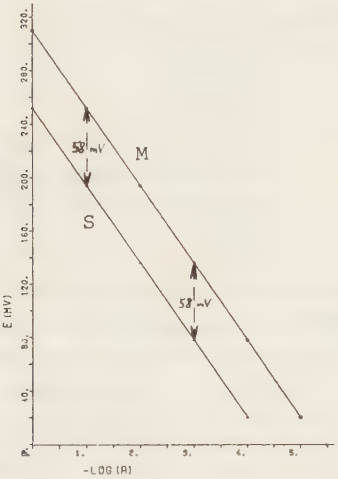
Auf eine weitere, manchmal erwähnte Variante, bei der die Störionkonzentration so gewählt werden soll, daß das Potential der Meßionenlösung gleich dem der Störionenlösung ist, will ich nicht eingehen, da ich sie in keiner Arbeit angewendet fand.

Selbst wenn die Messungen in reinen Störionenlösungen ohne Schwierigkeiten möglich sind, kann diese "Methode der getrennten Lösungen" (Methode 1) nur dann zu vernünftigen Ergebnissen führen, wenn die Eichkurven, die in Störionlösungen aufgenommen werden, genau wie die Meßion-Eichkurve durch die Nernst-Gleichung beschrieben werden können, wie es in Abb. 3 dargestellt ist. (Siehe S.27)

In diesem konstruierten Beispiel erhält man für jede Aktivität dieselbe Potentialdifferenz von 58 mV, was einem Selektivitätskoeffizienten von 10^{-1} entspricht.

Sobald aber die Störion-Eichkurve nicht mehr exakt der Nernst-Gleichung folgt, sei es, daß die Steigung ungleich der Nernst-Steigung ist, sei es, daß der lineare Eichkurvenbereich nur sehr klein ist, so wird

Abb. 3: Bestimmung der Selektivitätskoeffizienten nach Methode 1

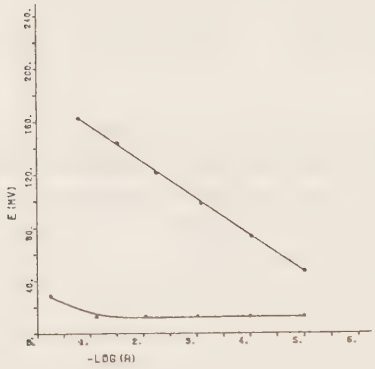


M: Eichkurve Meßion
S: " Störion

der Selektivitätskoeffizient konzentrationsabhängig. Und zwar werden im Regelfall im Bereich hoher Konzentrationen, wo die Selektivität meistens bestimmt wird (0,1 M Lösungen), bessere K_{MS} -Werte gemessen. Zum Beispiel wurde bei 10^{-1} M Meßion- und Störionlösungen K_{MS} gleich $2 \cdot 10^{-3}$, bei 10^{-4} M Lösungen $3 \cdot 10^{-1}$ bestimmt (70). Vor allem bei kleinen Selektivitätskoeffizienten, d.h. gerade bei den für die Praxis wichtigen Elektroden, ist diese Methode wenig geeignet. Die folgenden zwei Beispiele können dies noch weiter verdeutlichen.

Bei der Überprüfung der Selektivität einer Calciumelektrode, die auf dem "Neutral Carrier" von W.Simon und Mitarbeitern (34) basiert (Membran- und Elektrodentyp: siehe Abschnitt 9.2.) erhielt ich die in Abbildung 4 dargestellten Eichkurven für Calcium und für das Störion Kalium.

Abb. 4: Eichkurven einer Calciumelektrode



o Calcium
▲ Kalium

(Hier und bei den folgenden Eichkurven-Abbildungen sind die Ordinatenwerte Relativwerte.)

Bei dieser Elektrode würde also, bedingt durch die hohe Selektivität gegenüber Kalium ($K_{Ca-K} = 2 \cdot 10^{-4}$), die Anwendung von Methode 1 für jede Aktivität einen anderen Selektivitätskoeffizienten ergeben. Analytisch sinnvoll ist aber nur der bei 1 M Lösungen bestimmte K_{MS} -Wert, da sich nur in diesem Bereich das gemessene Potential der Kaliumlösung von dem Potentialwert des destillierten Wassers unterscheidet.

In einem anderen Versuch zur Anwendung von Methode 1 bestimmte ich die Selektivitätskoeffizienten der Kaliumelektrode M (S. 73), die sich ebenfalls durch große Selektivität auszeichnet, nach dieser Methode unter Verwendung von 10^{-1} M Lösungen. Im Vergleich mit der sonst von mir angewandten Methode 3 ist festzustellen: Methode 1 ist auf jeden Fall ungenauer, denn vor allem bei Messungen in Lösungen von Störionen, deren Selektivitätskoeffizienten sehr klein sind, treten Potentialschwankungen und schlechtere Potentialreproduzierbarkeit auf. Allerdings ist die Methode für schnelle Übersichtsbestimmungen trotzdem geeignet, denn die ermittelten Werte liegen grössenordnungsmäßig im Bereich der nach Methode 3 bestimmten Koeffizienten; als größte Abweichungen wurden bei

dieser Elektrode K_{MS} -Werte, die um den Faktor 3 zu groß bzw. um den Faktor 0,7 zu klein waren, erhalten. Für die Ermittlung einer qualitativen Selektivitätssequenz ist diese einfache Methode prinzipiell geeignet und wurde von mir für solche Zwecke auch angewendet.

Methode 2:

Hier wird die reine Störionenlösung von Methode 1 ersetzt durch eine gemischte Lösung, wobei meistens die Meßionaktivität in dieser Lösung gleich der in der reinen Meßionlösung ist. Damit ergibt sich für die direkte oder graphische (71) Bestimmung:

(15) $$K_{MS} = \frac{a_M}{a_S^{z_M/z_S}} \left(10^{z_M \cdot \Delta E/S} - 1\right)$$

Wie problematisch diese Methode ist, kann am besten anhand eines Beispiels dargestellt werden. Wird bei der Bestimmung der Selektivitätskoeffizienten zweier auf S. 73 beschriebener, von mir untersuchter Kaliumelektroden (Elektrode M1 und M6) diese Methode angewendet, so erhält man folgende Ergebnisse:

Elektrode M1:
Beim Übergang von einer 10^{-3} M Kaliumlösung zu Lösungen, die 10^{-3} M K^+ und 10^{-4} M Störionen (Na^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, H^+) enthalten, ist bis auf zwei Fälle (NH_4^+, Mg^{2+}) der erhaltene ΔE-Wert negativ, K_{MS} also nicht bestimmbar. Mit niedrigerer Kaliumkonzentration (10^{-4} M) werden die Potentialdifferenzen positiv; man erhält:

$K_{K\text{-}Na} = 3{,}5 \cdot 10^{-5}$ $(1{,}1 \cdot 10^{-4})$
$K_{K\text{-}NH_4} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ $(1{,}5 \cdot 10^{-2})$
$K_{K\text{-}Ca} = 2{,}8 \cdot 10^{-5}$ $(5{,}0 \cdot 10^{-5})$
$K_{K\text{-}Mg} = 2{,}4 \cdot 10^{-5}$ $(2{,}5 \cdot 10^{-5})$
$K_{K\text{-}H} = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$ $(5{,}1 \cdot 10^{-4})$

In Klammern sind die nach Methode 3 bestimmten K_{MS} -Werte angegeben.

Elektrode M6:
Hier sind die ΔE-Werte sogar bei $1o^{-4}$ M K^+-Lösungen negativ, bis auf einen Fall (NH_4^+):
$K_{K-NH_4} = 9,6 \cdot 1o^{-3}$ $(1,4 \cdot 1o^{-2})$

Bei diesen Elektroden tritt also bei Störionenzusatz eindeutig eine Verringerung des E°-Wertes auf, was generell dazu führt, daß, falls die Selektivitäts-Koeffizienten überhaupt mit dieser Methode bestimmbar sind, die Werte im Verhältnis zur Methode 3 niedriger sind.

Methode 2 ist also, jedenfalls in dieser Form, nur für die Bestimmung von relativ großen K_{MS}-Werten geeignet.

Methode 3:

Bei dieser Methode werden nur gemischte Lösungen verwendet; für die Berechnung muß also die Ausgangsgleichung 11 (S. 25) hinzugezogen werden. Die Selektivitätskoeffizienten können dabei entweder direkt nach Gleichung 11 jeweils aus einem Wertequintett a_{M1}, a_{M2}, a_{S1}, a_{S2}, ΔE, oder durch graphische Auftragung von $a_{M2} - a_{M1} \cdot 10^{z_M \cdot \Delta E/S}$ gegen $a_{S1}^{z_M/z_S} \cdot 10^{z_M \cdot \Delta E/S} - a_{S2}^{z_M/z_S}$ aus der Steigung der erhaltenen Geraden ermittelt werden.

Diese auch von mir verwendete Methode ist nach K. Srinivasan und G.A. Rechnitz (71) besonders auch für kleine K_{MS}-Werte, also große Selektivität, geeignet, wobei eine hohe Störionenkonzentration - nach A. Hulanicki und Z. Augustowska (59) Ionenstärken und Störionenkonzentrationen um $1o^{-1}$ M - gewählt werden sollte.

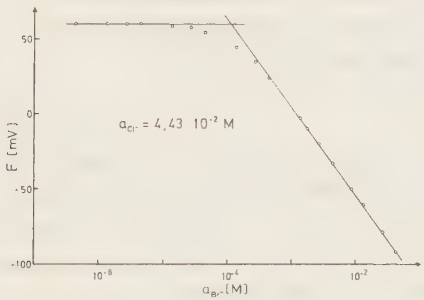
Im Gegensatz zu den ersten beiden Verfahren werden hier die Verhältnisse der Praxis, wo auch fast immer gemischte Lösungen vorliegen, simuliert. Wenn die ionenselektive

Elektrode für einen speziellen Verwendungszweck mit relativ fest umrissenen Konzentrationsverhältnissen bestimmt ist, z.B. für Blutserummessungen, so kann die K_{MS}-Bestimmung bei dem in der Praxis zu erwartenden Störionenpegel erfolgen. Durch Angabe des Verhältnisses $\Delta E : S$ kann direkt abgelesen werden, wie eine Eichkurve bei diesen Störionenverhältnissen verlaufen wird.

Methode 4:

Hierbei werden auch gemischte Lösungen verwendet. Die K_{MS}-Werte werden aber nach dem Muster von Abb. 5 nur graphisch ermittelt.

Abb. 5 (72): Bestimmung von K_{MS} (hier: K_{Br-Cl}) nach Methode 4



Der Vorteil dieser Methode liegt besonders in der Anschaulichkeit des direkten Vergleichs der Meßion-Eichkurve mit der Eichkurve bei Störionzusatz.

Eine Reihe weiterer Methoden sind im wesentlichen auf die vier hier erklärten zurückzuführen; oft handelt es sich dabei nur um Vorschläge zur Wahl der Konzentrationsverhältnisse. Einige Verfahren wurden nicht in diese Aufstellung übernommen, weil sie bisher nur einmal erwähnt

und dann nicht wieder aufgegriffen wurden. Dazu gehören: der Vorschlag, das maximal zulässige Verhältnis $c_S : c_M$ für einen bestimmten tolerierbaren Fehler anzugeben (73), die Möglichkeit, das Problem der Abweichung der Steigung der Störioneneichkurve bei Methode 1 durch eine Korrektur zu umgehen (74) oder die Verwendung der Nikolski-Gleichung ohne den Exponenten z_M/z_S (44).

Allgemein kann festgestellt werden, daß viele Bestimmungsvorschriften einerseits ungenau sind, z.B. in bezug auf die Aktivitätskoeffizienten, andererseits werden keine Angaben gemacht, ob die dadurch entstehenden Abweichungen wirklich zu vernachlässigen sind. So wird etwa die Variation der Störionenkonzentration bei Konstanthaltung der Meßionenaktivität (oder umgekehrt) gefordert, ohne anzugeben, wie die durch die Störionenzugabe bewirkte Änderung der a_M-Werte in die Rechnung eingehen soll. Ein Beispiel einer solchen Vereinfachung ist in Cammanns Monographie (nur 1. Auflage) (75) zu finden: Es wird die Gleichung

(16) $$\Delta E = S \cdot \log \frac{10\, a_M + K_{MS} \cdot a_S}{a_M + K_{MS} \cdot a_S}$$

zur Berechnung angegeben, wobei erstens das eben erwähnte Problem auftritt; dann soll aus unerfindlichen Gründen K_{MS} statt durch Auflösen der Gleichung durch Probieren ermittelt werden, und schließlich werden in einem Rechenbeispiel gleich die Konzentrationen statt der Aktivitäten eingesetzt.

Als letztes muß zur Wahl der von mir benutzten Methode, deren Rechenschritte im folgenden aufgeführt werden, noch eine Bemerkung zum Arbeitsaufwand gemacht werden: Meines Erachtens ist mit ihr ein vertretbarer Kompromiß gegeben zwischen einigen einfachen und ungenauen Möglichkeiten und den Methoden, die die K_{MS}-Werte nach dem gleichen Verfahren, aber aus vielen Meßpunkten graphisch ermitteln. R.P.Buck (74) schlägt 15 für einen einzigen K_{MS}-Wert vor. Letzteres würde bei aller Wertschätzung der höheren Genauigkeit allein

für die Aufstellung in Abb. 30 auf S.76 75o Einzelmeßwerte erfordern.

Formeln für die Berechnung der Aktivitäten und der Selektivitätskoeffizienten nach einem Computerprogramm:

a) Berechnung der Ionenstärken:

(17) $I = \frac{1}{2} \cdot \sum c_i \cdot z_i^2$

b) Berechnung der Aktivitäten:

(9) $\log f = - \frac{A \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot k \cdot \sqrt{I}}$

(17a) $a = f \cdot c = 10^{\log f} \cdot c$

c) Berechnung der Nernst-Steigungen:

(18) $S = \frac{S'}{\log a_{M2}/a_{M1}}$

S' = gemessene Potentialdifferenz zwischen den Lösungen c_{M2} und c_{M1}

d) Berechnung der Selektivitätskoeffizienten:

(11) $K_{MS} = \frac{a_{M2} - a_{M1} \cdot 10^{z_M \cdot \Delta E/S}}{a_{S1}^{z_M/z_S} \cdot 10^{z_M \cdot \Delta E/S} - a_{S2}^{z_M/z_S}}$

ΔE = Potentialdifferenz zwischen den Lösungen c_{M1}/c_S und c_{M2}/c_S

Für die Berechnung eines K_{MS} -Wertes werden als Programmeingabe benötigt:
z_M , z_S , k_M , k_S , c_{M1} , c_{M2} , c_S , ΔE .

Die Meßionenkonzentrationen wurden bei allen Selektivitätsbestimmungen in dieser Arbeit konstant gehalten:
$c_{M1} = 10^{-4}$ M, $c_{M2} = 10^{-3}$ M .

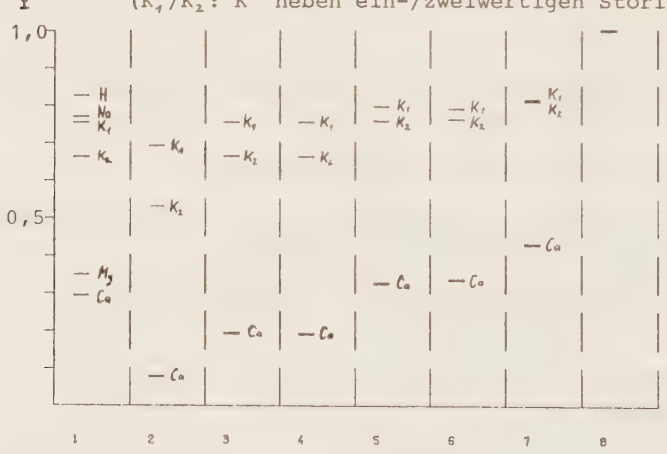
c_S war im Regelfall 10^{-1} M; für relativ große K_{MS} -Werte muß eine kleinere Konzentration gewählt werden.

6.3. Fehlerbetrachtung

a) Der Einfluß der Aktivitätskoeffizienten-Berechnung auf die Selektivitätskoeffizienten

Als Beispiel werden die Selektivitätskoeffizienten der in Abschnitt 9.2.1. näher beschriebenen Kalium-Elektrode (S.73) gewählt. In Abb. 6 a können die nach den verschiedenen, von Moody und Thomas (68) zusammengestellten Formeln (Tabelle 2) berechneten Aktivitätskoeffizienten verglichen werden; die Auswirkungen auf die Selektivitätskoeffizienten sind in Abb. 6 b abzulesen.

Abb. 6a: Nach verschiedenen Formeln berechnete Aktivitätskoeffizienten
(K_1/K_2: K^+ neben ein-/zweiwertigen Störionen)



Der Einfluß der Berechnungsmethode für die Aktivitätskoeffizienten auf die Selektivitätskoeffizienten-Bestimmung ist also (trotz beträchtlicher Unterschiede der Einzelaktivitäten) bei großen K_{MS}-Werten relativ gering. Es führt sogar praktisch kaum zu Abweichungen, wenn direkt die Konzentrationen in Gleichung 11 eingesetzt werden. Bei kleinen K_{MS}-Werten treten dagegen größere Abweichungen auf; so wurden bei dieser Elektrode als maximale Spanne für

Abb. 6b : Einfluß der Aktivitätskoeffizientenberechnung auf die Selektivitätskoeffizienten

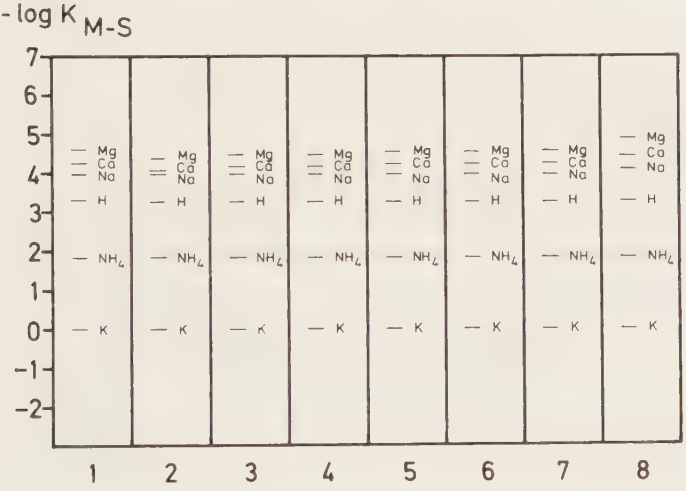


Tabelle 2: Formeln zur Aktivitätskoeffizientenberechnung

Methode	verwendete Gleichung
1	$\log f = - \frac{A \cdot z_M^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot k \cdot \sqrt{I}}$ (siehe S. 24)
2	$\log f = - A \cdot z_M^2 \cdot \sqrt{I}$
3	$\log f = - \frac{A \cdot z_M^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$
4	$\log f = - \frac{A \cdot z_M^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + 3 \cdot B \cdot \sqrt{I}}$
5	$\log f = - A \cdot z_M^2 \cdot \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + 1,5 \cdot \sqrt{I}} - 0,2 \cdot I \right]$
6	$\log f = - z_M^2 \cdot \left[\frac{A \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 \cdot I \right]$
7	$\log f = - z_M^2 \cdot \left[\frac{A \cdot \sqrt{I}}{1 + 1,5 \cdot \sqrt{I}} - 0,2 \cdot I \right]$
8	$\log f = 0$; d.h. $a_i = c_i$

K_{K-H_3} Werte zwischen $4{,}26 \cdot 10^{-5}$ (Methode 2) und $1{,}35 \cdot 10^{-5}$ (Methode 8) errechnet.

b) Die Abhängigkeit der Standardabweichung der Selektivitätskoeffizienten von der Größe der K_{MS}-Werte.

Aus Gleichung 11

$$(11) \qquad K_{MS} = \frac{a_{M2} - a_{M1} \cdot 10^{z_M \cdot \Delta E/S}}{a_{S1}^{z_M/z_S} \cdot 10^{z_M \cdot \Delta E/S} - a_{S2}^{z_M/z_S}}$$

kann die Formel für die Standardabweichung der Selektivitätskoeffizienten nach Gleichung 19 berechnet werden:

$$(19) \qquad s_K = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial f(\Delta E,S)}{\partial(\Delta E)}\right)^2 \cdot s_{\Delta E}^2 + \left(\frac{\partial f(\Delta E,S)}{\partial(S)}\right)^2 \cdot s_S^2}$$

s_K = Standardabweichung von K_{MS}

$s_{\Delta E}$ = " " $\Delta E = \pm \sqrt{\frac{\sum(\Delta E)^2}{n-1}}$

s_S = " " $S = \pm \sqrt{\frac{S^2}{n-1}}$

Schreibt man die partiellen Differentiale der Gleichung 19 explizit hin, so folgt Gleichung 2o:

$$(20) \qquad s_K = \frac{2{,}303 \cdot 10^{z_M \cdot \Delta E/S} \cdot (a_{M1} + a_{S1}^{z_M/z_S} \cdot K_{MS})}{S^2 \cdot (a_{S1}^{z_M/z_S} \cdot 10^{z_M \cdot \Delta E/S} - a_{S2}^{z_M/z_S})} \cdot \sqrt{S^2 \cdot s_{\Delta E}^2 + \Delta E^2 \cdot s_S^2}$$

Da die Standardabweichungen von S und ΔE unter den verwendeten Meßbedingungen unabhängig von der Größe von ΔE gleichgesetzt werden können, ergibt sich für s_K:

$$(21) \qquad s_K = \frac{s_{\Delta E} \cdot 2{,}303 \cdot 10^{z_M \cdot \Delta E/S} \cdot (a_{M1} + a_{S1}^{z_M/z_S} \cdot K_{MS})}{S^2 \cdot (a_{S1}^{z_M/z_S} \cdot 10^{z_M \cdot \Delta E/S} - a_{S2}^{z_M/z_S})} \cdot \sqrt{S^2 + \Delta E^2}$$

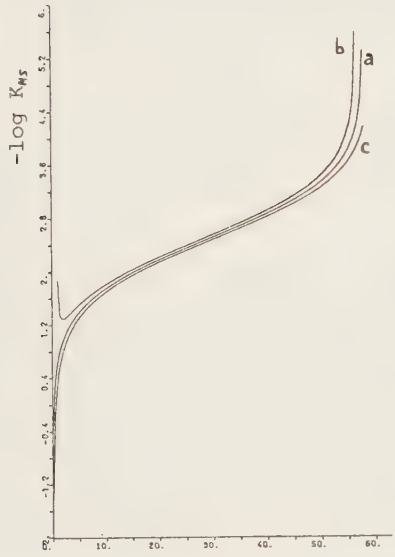
Von Interesse ist nun die Beziehung zwischen s_K und K_{MS} bzw., da K_{MS} ceteris paribus von ΔE abhängt, zwischen s_K und ΔE. In den Abb. 7 und 8 wurden die mit einem Computerprogramm erhaltenen Ergebnisse für

$a_{M2} = 10^{-3}$ M, $a_{M1} = 10^{-4}$ M, $a_{S1} = a_{S2} = 10^{-1}$ M, $z_M = z_S$ und S = 58 mV/Dekade

aufgetragen.

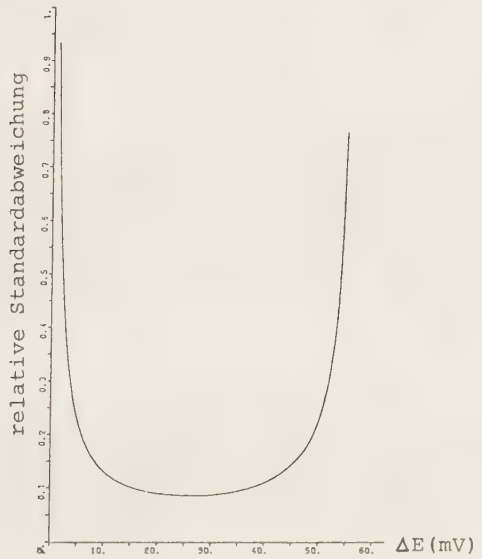
Abb. 7 zeigt sowohl den durch Gleichung 11 beschriebenen Zusammenhang zwischen den gemessenen Potentialdifferenzen

Abb. 7: Standardabweichung der K_{MS} -Werte



Kurve a: $-\log K_{MS}$
" b: $-\log(K_{MS} - s_K)$
" c: $-\log(K_{MS} + s_K)$

Abb. 8: relative Standardabweichung der K_{MS} -Werte



bei Störionenzusatz und den K_{MS}-Werten (Kurve a), als auch den Bereich, der durch die Standardabweichung von K_{MS} bestimmt wird. Wie man sieht, ist der Fehler der K_{MS}-Bestimmung bei ΔE-Werten, die sich der Nernst-Steigung von 58 mV/Dekade nähern, d.h. bei sehr großer Selektivität, beträchtlich, ebenso bei ΔE-Werten, die gegen 0 gehen. Liegt dagegen die gemessene Potentialdifferenz im Bereich von 1o bis 45 mV/Dekade, so ist die Standardabweichung der K_{MS}-Werte verhältnismäßig klein, wie Abb. 8 zeigt. Es ist also ratsam, bei der Selektivitätskoeffizienten-Bestimmung die Konzentrationsverhältnisse möglichst so zu variieren, daß die in die Rechnung eingehende Potentialdifferenz in diesem Bereich liegt. Für geringe Selektivität heißt dies: Ist $\Delta E < 1o$ mV/Dekade, sollte entweder eine geringere Störionenkonzentration oder eine andere Meßionendekade ($1o^{-2}$/$1o^{-3}$ statt $1o^{-3}$/$1o^{-4}$) verwendet werden. Im umgekehrten Fall großer Selektivität ist das allerdings nicht immer möglich, da einerseits oft aus verschiedenen Gründen die Störionenkonzentration nicht über $1o^{-4}$ M erhöht werden kann, andererseits die Erniedrigung der Meßionenaktivität unter $1o^{-4}$ M auch oft zu Potentialschwankungen führt. Es ist also im Regelfall davon auszugehen, daß man bei der Bestimmung von K_{MS}-Werten, die unter $5 \cdot 1o^{-4}$ liegen, relativ große Fehler in Kauf nehmen muß.

Zu den von mir als Rechenbeispiel aufgestellten Kurven der Abb. 7, die durch Änderung der Programm-Parameter a_M, a_S, z_M, z_S und $s_{\Delta E}$ auch für andere Konzentrationsverhältnisse, Ionenladungen und Standardabweichungen der Potentialmessungen berechnet werden können, ist noch zu bemerken, daß ihr Nutzen für die praktische Arbeit mit ionenselektiven Elektroden in zweierlei Hinsicht gegeben ist:

Einerseits kann der Praktiker bei der Überprüfung der K_{MS}-Werte seiner Elektroden direkt aus der gemessenen Potentialdifferenz den jeweiligen K_{MS}-Wert zusammen mit der Fehlerbreite ablesen, andererseits kann er bei gegebenem K_{MS}-Wert

und ungefähr bekannter Störionenkonzentration abschätzen, wie stark sich die Potentialdifferenz ΔE von der Steigung in reiner Meßionenlösung unterscheiden wird.

7. Homogene Preßling-Membranelektroden

7.1. Herstellung

Die fein gepulverte Substanz, die, wenn sie als Fällung vorliegt, nach der jeweiligen analytischen Vorschrift getrocknet worden ist, wird in einer Presse für einige Minuten einem Druck von 12 Tonnen (in einigen Fällen 4o t) ausgesetzt. Die so erhaltene, meistens ca. 1 mm dicke Preßlingmembran wird mit "UHU-Plus Endfest 3oo" oder "UHU-Plus 5 Minuten" an das schmalere Ende eines NS 14,5/29- Reduzierstückes geklebt. Als Innenlösung wird eine $1o^{-1}$ M Lösung des Meßions verwendet.

7.2. Nitronnitrat

Die bisher entwickelten Nitratelektroden sind vor allem gegenüber dem bei den meisten praktischen Zwecken wichtigsten Störion Chlorid nicht selektiv genug. Es wurde sogar eine Arbeit über die Verwendung einer käuflichen Nitrat-Elektrode als allgemeiner Anionendetektor bei der Ionenaustauschchromatographie veröffentlicht (76). Bei den meisten Bestimmungen muß also ziemlich aufwendig gepuffert werden, z.B. nach Hulanicki u.a. (77) mit Phosphatpuffer und Ag_2SO_4-Zusatz.

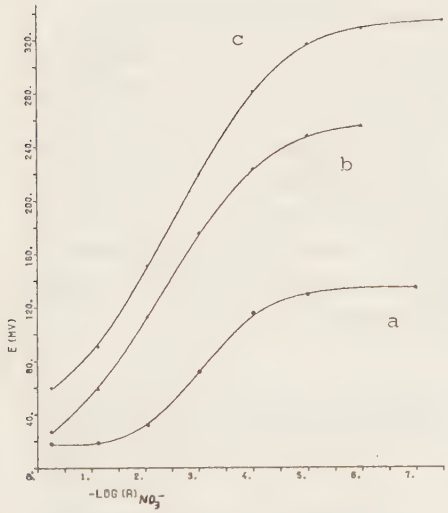
Publikationen über neue bzw. verbesserte Nitratelektroden sind deshalb recht häufig, wobei meistens Flüssig-Ionenaustauscher wie quartäre Ammonium- und Phosphoniumsalze und Phenanthrolinderivate untersucht wurden.

Eines der wenigen in Wasser schwerlöslichen Nitrate ist das 19o5 von M. Busch (78) entdeckte 1,4-Diphenyl-3,5-endanilo-1,2,4-triazolin-nitrat, genannt Nitronnitrat. Nach den Veröffentlichungen über die Verwendung von Nitron in der Gravimetrie soll Chlorid nicht oder nur wenig stören. Bisher wurde die Verwendung des Reagenzes als Elektrodengrundsubstanz nur in zwei wenig beachteten Publikationen erwähnt. Bei beiden handelt es sich um Flüssigmembranelektroden mit den Lösungsmitteln Benzylalkohol (79) bzw. Nitrobenzol (47).

Nitronnitrat wurde von mir nach der Vorschrift von A.Gutbier (8o) gefällt, mit doppelt destilliertem Wasser gewaschen und ca. 45 min. bei 11o° C getrocknet. Da der Niederschlag in kleinen Nadeln auskristallisierte, war die Verarbeitung zu einer Preßlingmembran problematisch, d.h. die Preßlinge waren oft nicht dicht genug; außerdem mußte die übliche Dicke von 1 mm überschritten werden, um überhaupt dichte Membranen zu erhalten.

Eichkurven:
In Abb. 9 sind die gemessenen Potentialdifferenzen einer von 1 M bis $1o^{-5}$ M reichenden $NaNO_3$-Verdünnungsreihe gegen den negativen Logarithmus der nach Gleichung 9 und 17 a berechneten Aktivitäten aufgetragen worden (Kurve a). Die Steigung im linearen Kurvenbereich, der sich zwischen $1o^{-2}$ und $1o^{-4}$ M erstreckt, ist mit maximal 5o mV/Dekade geringer als die theoretische Nernst-Steigung. Dieses Phänomen wird sehr häufig beschrieben und ist wahrscheinlich durch ungenügende Semipermeabilität der Membran zu erklären (81). Im oberen Konzentrationsbereich treten Abweichungen von der durch die Nernst-Gleichung beschriebenen Idealkurve auf, die auch schon von R. Geyer und P. Stein (45) beschrieben wurden. Diese Autoren führten den beobachteten Effekt auf das bei höherer Elektrolytkonzentration stattfindende Eindringen der Gegenionen in die Membran zurück.

Abb. 9: Eichkurven von Nitronnitrat-Elektroden



a: Preßling
b: mit PVC-Überzug
c: Nitron-Preßling

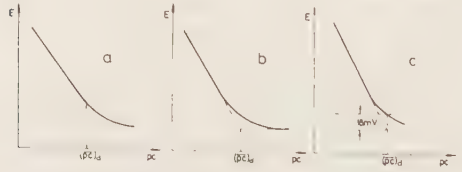
Als nächstes wurde untersucht, wie sich das Aufbringen einer PVC-Schicht auf die Membran auf die Diffusionsverhältnisse auswirkt. Dazu wurden einige Tropfen von in Tetrahydrofuran gelöstem PVC mit Dioctylphthalat als Weichmacher auf die Membran gegeben. Nachdem das Lösungsmittel an der Luft verdunstet war, wurde mit dieser PVC-Überzugmembran die in Abb. 9 (Kurve b) dargestellte Eichkurve aufgenommen. Die PVC-Schicht wirkte sich also positiv auf die Steigung der Eichkurve, die jetzt gleich der Nernst-Steigung ist, vor allem aber auf die Form im Bereich hoher Konzentrationen aus. Damit ist eine Möglichkeit zur Steigerung der Semipermeabilität einer homogenen Festkörpermembran gegeben, die sich auch, wie unten ausgeführt wird, bei anderen Elektrodengrundsubstanzen bewährte. Die Funktion dieser Schicht ist sicher nicht die, als rein mechanischer Überzug zu wirken, da einerseits die PVC-Lösung in die Poren der Preßlingmembran eindringt, andererseits die Membran angelöst wird und sich mit dem PVC verbindet. Dadurch wird vielmehr verhindert, daß Gegenionen durch die feinen Risse

der Preßlingmembran ohne PVC diffundieren.

Eine weitere Möglichkeit, eine Nitronnitrat-Membran zu erhalten, ist die Herstellung eines Nitron-Preßlings, der nach seiner Befestigung im Elektrodenkörper einige Zeit in einer Nitratlösung stehengelassen wird. Damit wurde die Eichkurve c der Abb. 9 aufgenommen. Die auf diese Weise hergestellte Elektrodenmembran weist nicht die Nachteile des Preßlings aus gefälltem Nitronnitrat auf, der durch das Pressen der kleinen Kristalle nicht frei von Rissen ist, sondern hat ähnlich gute Eigenschaften wie die Membran mit PVC-Überzug.

Erfassungsgrenze:
Nach den Empfehlungen der IUPAC (82) kann die Erfassungsgrenze auf einfache Weise aus der Eichkurve graphisch ermittelt werden, wie Abb. 1o b zeigt. In Abb. 1o a und c sind Modifikationen der Bestimmungsmethode dargestellt (83).

Abb. 10: Methoden der Erfassungsgrenzen-Bestimmung

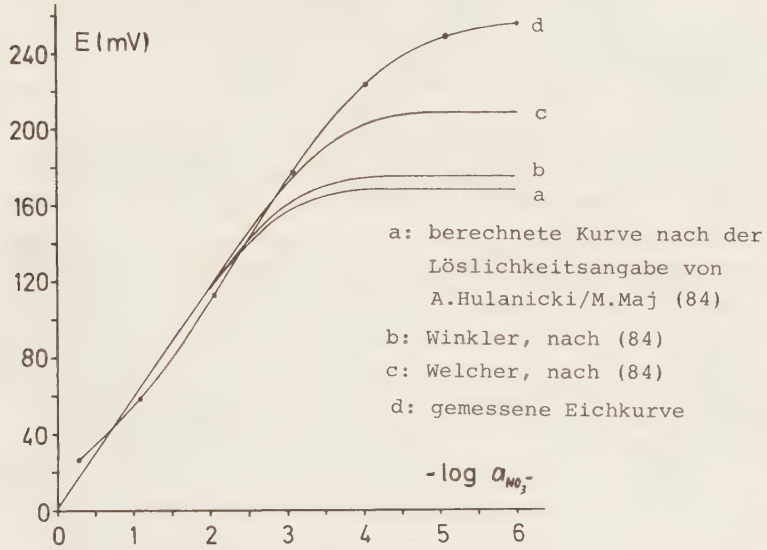


Die Erfassungsgrenze, das ist der Abszissenwert des Schnittpunktes der beiden Geraden, liegt im Falle der Nitronnitrat-Elektrode bei $\sqrt{L}$ (L=Löslichkeitsprodukt). Bei Einbeziehung der Erfassungsgrenze in die Nernst-Gleichung erhält man

(22) $$E = E^\circ - S \cdot \log\left[\frac{1}{2} \cdot (a + \sqrt{a^2 + 4 \cdot L^{-1}})\right]$$

Setzt man in diese Gleichung die verschiedenen, mit anderen Methoden ermittelten Werte für die Löslichkeit von Nitronnitrat ein, so erhält man die Kurven der Abb. 11. Wie man sieht, ist die direkte Bezugsetzung zwischen Löslichkeit und Erfassungsgrenze problematisch, denn die von

Abb. 11: Zusammenhang zwischen Löslichkeitsprodukt und Erfassungsgrenze



mir gemessene Eichkurve würde auf eine noch kleinere Löslichkeit als der kleinste bisher bestimmte Wert schließen lassen. Daß das Verhalten von Membranen in vielen Fällen nicht allein durch das Löslichkeitsprodukt der Membransubstanz, das meistens mit frisch gefällten Niederschlägen ermittelt wird, beschrieben werden kann, ist aus der Literatur bekannt und wird im Abschnitt 7.4. noch näher erläutert.

Selektivitätskoeffizienten:
Die Elektrode ist selektiv in bezug auf Nitrat, nur sind die Selektivitätskoeffizienten relativ groß:
$K_{NO_3^- \cdot Cl^-}$ = o,57; $K_{NO_3^- \cdot SO_4^{2-}}$ = o,o4; $K_{NO_3^- \cdot HR^-}$ = o,25; $K_{NO_3^- \cdot ClO_4^-}$ = o,78.
Der PVC-Überzug ändert nur wenig an diesen Werten, z.B. ist $K_{NO_3^- \cdot Cl^-}$ = o,37 statt o,57 ohne PVC. Der von seiner Eichkurve her beste Membranpreßling aus Nitron ist kaum selektiv, die K_{MS} -Werte liegen um o,9.

Vor allem der $K_{NO_3^- - Cl^-}$-Wert dieser Elektrode ist zu groß, um sie in dieser Form für die praktische Anwendung (Boden-, Pflanzen-, Wasserproben) einsetzen zu können. Die Selektivitätskoeffizienten der handelsüblichen Elektroden liegen in den Bereichen (84 a):
$K_{NO_3^- - Cl^-}$: $1o^{-2}$ - $4 \cdot 1o^{-3}$; $K_{NO_3^- - SO_4^{2-}}$: $1o^{-3}$ - $1o^{-5}$
Die großen K_{NS} -Werte der Nitronnitrat-Preßlingmembran-Elektrode sind wahrscheinlich auf eine Überlagerung des Selektivitätsmechanismus durch andere Diffusionsphänomene zurückzuführen. Daß Nitronnitrat in anderen Membrantypen eine größere selektive Funktion aufweist, ist in den oben erwähnten Arbeiten berichtet worden. Die von A.V. Gordievskii u.a. (79) publizierte Flüssigmembranelektrode ist in bezug auf ihre Selektivitätskoeffizienten zwar kaum besser als die von mir untersuchte Preßlingmembran ($K_{NO_3^- - Cl^-}$= $2,9 \cdot 1o^{-1}$; $K_{NO_3^- - SO_4^{2-}}$= $1,o \cdot 1o^{-1}$; $K_{NO_3^- - HS^-}$= $9,5 \cdot 1o^{-2}$), bei Wahl eines geeigneteren Lösungsmittels werden aber gute Selektivitäten erhalten (47):
$K_{NO_3^- - Cl^-}$= $6 \cdot 1o^{-3}$; $K_{NO_3^- - SO_4^{2-}}$= $1,4 \cdot 1o^{-3}$; $K_{NO_3^- - HS^-}$= $4,8 \cdot 1o^{-2}$

7.3. Triphenylzinnchlorid und -fluorid

Ionenselektive Membranen für Chlorid und Fluorid basieren fast immer auf schwerlöslichen Salzen, wenn man von den für praktisch alle Anionen und Kationen verwendeten, nicht sehr selektiven Flüssig-Ionenaustauschmembranen absieht. Bisher wurden untersucht : AgCl, Hg_2Cl_2, $ZrOCl_2$, Ph_3SbCl_2; LaF_3, CaF_2, PbF_2, ThF_4, YF_3, CeF_3, SmF_3.
Weitergehende Verwendung fanden dabei nur AgCl und LaF_3, die die Grundsubstanzen einiger käuflicher Elektroden bilden.

Die gravimetrische Bestimmung von Fluorid als Ph_3SnF wurde von E. Krause und R. Becker (85) vorgeschlagen und dann von N. Allan und N.H. Furman (86) genauer beschrieben. Ph_3SnF ist nach H. Ballczo und H. Schiffner (87) in Wasser und organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Das Fällungs-

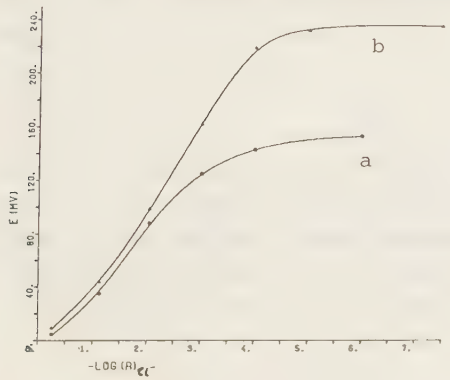
reagenz Ph_3SnCl dagegen ist in Wasser schwer, in organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich; die Fällung wird also in alkoholischer Lösung oder als Zweiphasenfällung mit in Chloroform gelöstem Ph_3SnCl vorgenommen. Das für die Membran verwendete Ph_3SnF wurde nach W.Prodinger (88) hergestellt, mit Alkohol und Chloroform gewaschen und bei 11o° C getrocknet.

Da der Preßling aus Ph_3SnF trotz guter mechanischer Stabilität undicht blieb, wurde diese Membran gleich mit einer PVC-Überzugsschicht versehen.

Sowohl Ph_3SnCl als auch Ph_3SnF wurden bisher noch nicht auf ihre Verwendungsfähigkeit für ionenselektive Membranen hin untersucht.

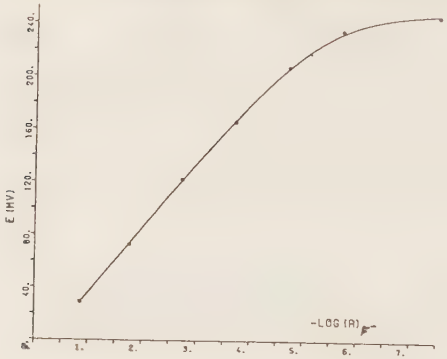
Eichkurven:
Mit der Ph_3SnCl-Membranelektrode wurden Eichkurven für Chlorid (Abb. 12), mit der Ph_3SnF-Elektrode für Fluorid (Abb. 13) aufgestellt.
Bei allen Kurven stimmt die Steigung (5o-6o mV/Dekade) gut mit der Nernst-Gleichung überein. Eine zusätzliche PVC-Schicht vergrößert auch hier die Ausdehnung des linearen Bereichs, wie Abb. 12 (Kurve b) zeigt.

Abb. 12: Eichkurven von Ph_3SnCl-Elektroden



a: ohne PVC
b: mit PVC

Abb. 13: Eichkurve einer Ph_3SnF-Elektrode



Erfassungsgrenze:
Die Erfassungsgrenze der Ph_3SnF-Elektrode liegt nur wenig über der der käuflichen LaF_3-Elektrode; auch die Ph_3SnCl-Elektrode ist in dieser Beziehung der AgCl-Elektrode äquivalent. In der Literatur waren keine quantitativen Angaben über die Löslichkeit der beiden Verbindungen zu finden. Da die aus den Eichkurven bestimmten Löslichkeitsprodukte, wie bei der Nitronnitrat-Elektrode demonstriert wurde, nicht mit denen der frisch gefällten Niederschläge übereinstimmen würden, wurde die Berechnung nicht durchgeführt.

Selektivitäten:
Beide Preßlingmembran-Elektroden weisen selektives Verhalten auf, die Selektivitätskoeffizienten liegen aber, wie schon bei der Nitronnitrat-Elektrode, nur im Bereich um $1o^{-1}$:

K_{Cl^-,NO_3^-} = o,32; K_{Cl^-,F^-} = o,21; $K_{Cl^-,SO_4^{2-}}$ = o,o13; K_{Cl^-,Br^-} = 1,33;
K_{Cl^-,J^-} = o,62 (Ph_3SnCl-Elektrode)
K_{F^-,Cl^-} = o,73; K_{F^-,NO_3^-} = o,19; $K_{F^-,SO_4^{2-}}$ = o,o25 (Ph_3SnF-Elektrode).

Interessant könnten eventuell die Selektivitäten der Ph_3SnCl-Elektrode gegenüber Br^- und J^- werden, falls es gelingt, die selektiven Eigenschaften der Elektrode allgemein zu verbessern, ohne daß die im Verhältnis zur AgCl-

Elektrode (K_{Cl^-,Br^-} = 15; K_{Cl^-,J^-} = 3600) (88a) gute Selektivität gegenüber diesen beiden Anionen verlorengeht. In einem Versuch mit einer Ph_3SnCl-Flüssigmembran-Elektrode (s. Abschnitt 8) wurde allerdings keine Verbesserung im Vergleich mit der Preßlingmembran-Elektrode erreicht: K_{Cl^-,NO_3^-} = 0,33; K_{Cl^-,F^-} = 1,28; $K_{Cl^-,SO_4^{2-}}$=0,036; K_{Cl^-,Br^-} = 0,96; K_{Cl^-,J^-} = 1,19

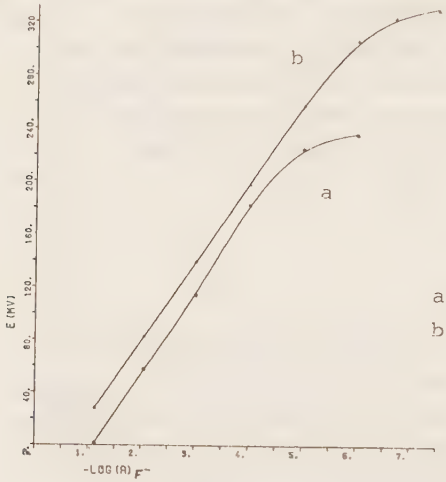
7.4. Lanthanfluorid

Die Membran der von Frant und Ross (2) entwickelten Fluoridelektrode besteht aus einem mit EuF_2 dotierten LaF_3-Einkristall (Firma Orion). Verschiedene Versuche, den Membrantyp zu variieren, führten im Fall von heterogenen Niederschlagsmembranen mit Silikongummi zu Elektroden mit bedeutend schlechterer Erfassungsgrenze, wobei über die Selektivitätsverhältnisse keine Angaben gemacht wurden (40). Elektroden mit Sinterpreßlingmembranen dagegen erwiesen sich als genauso gut (89) oder sogar besser (90) als die Orion-Elektrode.

Vor allem im Hinblick auf den Zusammenhang zwischen Erfassungsgrenze und Löslichkeitsprodukt der Membransubstanz schien mir der Vergleich zwischen einer LaF_3-Preßlingmembran-Elektrode und der Orion-Elektrode interessant. Bei der Herstellung der Membran bereitete die Substanz einige Schwierigkeiten, vor allem hinsichtlich der mechanischen Stabilität des Preßlings; deshalb mußte hier ein höherer Preßdruck (20 t) angewendet werden.

Eichkurven:
In Abb. 14 sind die Eichkurven der Orion-Elektrode und der Preßlingmembran-Elektrode gegenübergestellt. Die Erfassungsgrenze der Orion-Kristallmembranelektrode ist ca. 1 Dekade niedriger als die der Preßlingmembranelektrode.

Abb. 14: Eichkurven von Lanthanfluorid-Elektroden



Erfassungsgrenze:

Obwohl die Erklärung der Eichkurvenkrümmung im niederen Konzentrationsbereich aus dem Löslichkeitsprodukt der Membransubstanz, also der Membranauflösung, gerade für LaF_3-Membranen problematisch ist, wie unten noch ausgeführt wird, soll hier trotzdem zunächst einmal dieser Ansatz angewendet werden. Danach setzt sich die Fluoridkonzentration c, die in die Nernst-Gleichung eingeht, zusammen aus in der Lösung vorliegendem Fluoridgehalt c_L und Fluorid, das durch Membranauflösung in die Lösung gelangt (c_M). Das Löslichkeitsprodukt ist also wie folgt bestimmt (91):

(23)
$$\begin{aligned} L &= [La^{3+}] \cdot [F^-]^3 \\ &= [La^{3+}] \cdot (c_L + c_M)^3 \\ &= \frac{1}{3} \cdot c_M \cdot (c_L + c_M)^3 \\ &= \frac{1}{3} \cdot (c - c_L) \cdot c^3 \end{aligned}$$

In dieser Gleichung ist c_L vorgegeben und c aus der Potentialmessung bestimmbar. Für L erhält man damit die Werte der Tabelle 3.

Tab. 3: Aus den Eichkurven berechnetes Löslichkeitsprodukt von LaF_3

c_L (Mol/l)	L	
$2 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-25}$	(Orion-Elektrode)
10^{-6}	$5,2 \cdot 10^{-25}$	"
$2 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-26}$	"
10^{-5}	$1,4 \cdot 10^{-24}$	(Preßlingmembranelektrode)
10^{-6}	$1,1 \cdot 10^{-24}$	"

Diese Werte sind, wenigstens für die Orion-Elektrode, wesentlich geringer als die für frisch gefälltes LaF_3 gefundenen, die zwischen $1o^{-15}$ und $1o^{-18}$ liegen (92); wie P.A.Evans u.a. in einem Überblick über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung von L herausstellten, wird bei der Berechnung aus der Eichkurve der Fluoridelektrode immer ein niedrigerer Wert gefunden, der,wie auch der von mir bestimmte,zwischen $1o^{-24}$ und $1o^{-29}$ liegt. Man kann diese Ergebnisse also in der Richtung interpretieren, daß das Löslichkeitsprodukt und damit die Erfassungsgrenze der Membranelektrode von frisch gefälltem über gepreßtes zu gesintertem oder kristallinem LaF_3 abnimmt. J. Vesely und K. Stulik (61) vermuten sogar, daß der wirkliche Wert für LaF_3-Einkristalle noch kleiner ist (ca. 10^{-50}) und die Eichkurvenkrümmung weniger durch Kristallauflösung als durch Adsorption von Fluorid bewirkt wird. Ähnliches trifft auch für Ag_2S-Membranen zu, bei denen der Meßbereich in der Praxis trotz eines L von $6 \cdot 1o^{-50}$ nur bis ca. $1o^{-7}$ M Lösung reicht (93), obwohl aufgrund des Löslichkeitsprodukts ein Bereich bis ca. $5 \cdot 1o^{-11}$ zu erwarten wäre.

Übrigens ist auch die stetige Änderung der berechneten L-Werte der LaF_3-Membranen mit der Konzentration ein Hinweis darauf, daß das Verhalten der Elektrode nicht adäquat durch die Löslichkeit der Membran beschrieben werden kann (94), wie es dagegen z.B. bei der AgCl-Elektrode möglich ist.

Selektivitäten:
Diese Elektrode demonstriert in drastischer Weise, wie unterschiedlich das selektive Verhalten dieser Preßling-membranelektroden im Vergleich mit einer verbesserten, in diesem Fall einer Einkristallmembranelektrode sein kann. Denn trotz in etwa mit der Orion-Elektrode vergleichbarem Verhalten bezüglich der Eichkurve ist diese Elektrode, wahrscheinlich bedingt durch überlagerte Diffusion durch feine Risse, vollkommen unselektiv ($K_{F^-,Cl^-} = 3,0$; $K_{F^-,NO_3^-} = 1,6$; $K_{F^-,SO_4^{2-}} = 0,15$). Die Selektivität der Kristallmembranelektrode dagegen ist z.B. gegenüber Chlorid so groß, daß der übliche Pufferzusatz,der ca. 1 Mol NaCl/l enthält,die Form der Eichkurve selbst im Bereich von $1o^{-6}$ bis $1o^{-3}$ M nicht verändert.

Ins Positive gewendet, können diese Untersuchungen dahingehend interpretiert werden, daß manche Elektroden, eventuell auch die Nitronnitrat-, die Ph_3SnCl- und die Ph_3SnF-Elektroden,möglicherweise dennoch für die Praxis brauchbar werden können, falls es gelingt, einen geeigneteren Membrantyp zu finden.

7.5. Kaliumtetraphenylborat

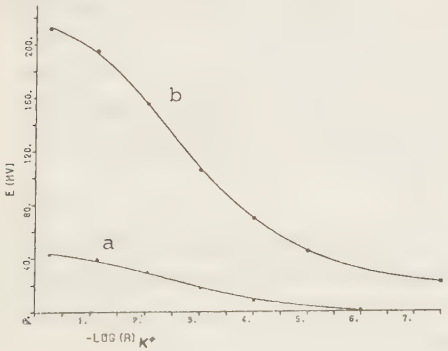
Seit dem Erscheinen der Publikation von W. Simon und Mitarbeitern (3o) über die Verwendung von Valinomycin in einer kaliumselektiven Elektrode sind viele Arbeiten über die Anwendung und Optimierung dieser vor allem von ihrer Selektivität her bisher besten Kaliumelektrode veröffentlicht worden. Trotzdem wurde die Suche nach anderen geeigneten Membrangrundsubstanzen nicht aufgegeben, wobei auch Reagenzien untersucht wurden, die wie KPh_4B von ihrer sonstigen Verwendung her keineswegs eine ähnlich gute Selektivität wie Valinomycin erwarten ließen. Für manche Zwecke ist aber auch eine weniger selektive Elektrode durchaus ausreichend und deshalb, wenn sie dafür von der Einfachheit der Herstellung und der Kostengünstigkeit Vorteile bietet, vorzuziehen.

Seitdem Wittig u.a. (95) über die Eignung von $NaPh_4B$ für Nachweis und gravimetrische Bestimmung von Kalium, Rubidium und Cäsium berichteten, ist das Reagenz, das unter dem Namen "Kalignost" im Handel erhältlich ist, für die verschiedensten Kaliumbestimmungen verwendet worden. Auch bei größerem Natriumüberschuß, bis zu molaren Na : K-Verhältnissen von 12o : 1, kann die einfache Vorschrift für reine Kaliumlösungen benutzt werden (96).

Die Inkorporierung von KPh_4B in Membranen brachte je nach Membrantyp mehr oder weniger befriedigende Ergebnisse: heterogene Festkörpermembranen mit Paraffin oder Methylmetacrylat waren gar nicht oder nur wenig selektiv (45), Flüssigmembranen (49) oder PVC-Membranen (97) dagegen konnten bei relativ guten Selektivitäten gegenüber Natrium und Erdalkalien auf jeden Fall bei Titrationen Verwendung finden.

Eichkurven:
Die Elektrode mit der bei den üblichen Bedingungen (12 t Preßdruck) hergestellten Membran war fast unsensitiv (Abb. 15, Kurve a); bei einer Erhöhung des Drucks auf 4o t konnte die Eichkurve b der Abb. 15 aufgenommen werden. Auch bei dieser Membranelektrode ist die Erfassungsgrenze mit $5 \cdot 1o^{-5}$ M besser als aus der Löslichkeit von $1,5 \cdot 1o^{-4}$ M (98) zu erwarten war.

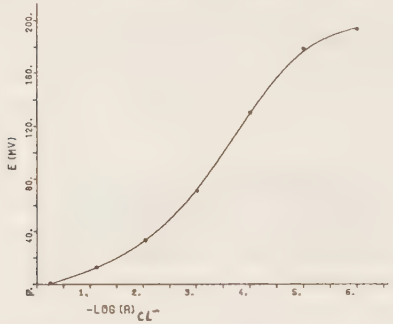
Abb. 15: Eichkurven von KPh_4B-Elektroden



a: 12 t Preßdruck
b: 40 t "

Der Versuch, die Sensitivität der ersten Elektrode (2o t Preßdruck) durch einen PVC-Überzug zu steigern, veränderte die Funktion der Membran vollkommen: sie war jetzt anionensensitiv, wie Abb. 16 zeigt.

Abb. 16: Eichkurve einer KPh_4B-Elektrode mit PVC-Überzug



Ähnliche Phänomene, die meistens noch ohne Erklärung blieben, wurden schon in einigen Publikationen erwähnt, so bei anionensensitiven Membranen aus Phthalocyanin-Metallkomplexen (99), die eigentlich als kationische Elektroden konzipiert waren, und andererseits bei Membranen aus schwerlöslichen Phosphaten, die statt als Phosphatelektroden als unselektive Kationmembranen fungierten (65). In einem Fall, einer sich als nitratselektiv herausstellenden Membranelektrode aus Silber-Diäthyldithiocarbamat (39), konnte im IR-Spektrum nachgewiesen werden, daß Nitrat an der Membran adsorbiert wird.

Selektivitäten:
Die K_{MS}-Werte der bisher beschriebenen Kaliumelektroden (49, 97) auf KPh_4B-Basis liegen in den Bereichen
K_{K-Na} : $(2,8 - 8) \cdot 10^{-2}$; K_{K-Ca} : $1o^{-4} - 1o^{-3}$; K_{K-Mg} : $1o^{-4} - 5 \cdot 1o^{-3}$.
Vor allem in bezug auf die Selektivität gegenüber Natrium ist die Kalium-Valinomycin-Elektrode (s. Abschnitt 9.2.1.) um den Faktor $1o^2$ bis $1o^3$ besser.

Die Koeffizienten der KPh_4B-Preßlingmembranelektrode wurden nicht bestimmt, da die anderen Charakteristika der Elektrode, vor allem Steigung und Form der Eichkurve sowie Haltbarkeit des Preßlings, nicht zufriedenstellend waren.

Die anionensensitive PVC-Überzugsmembranelektrode weist mit K_{Cl^-,NO_3^-} = o,4, $K_{Cl^-,SO_4^{2-}}$ = o,o1, K_{Cl^-,ClO_4^-} = 1,1 und K_{Cl^-,R_E^-} = o,o2 keine ausgeprägte Selektivität auf.

7.6. Nickel-Diacetyldioximat

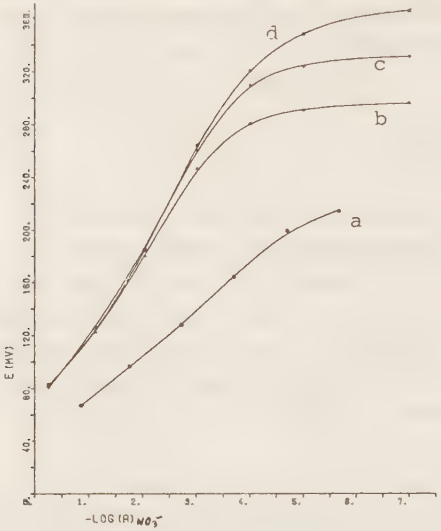
Obwohl schon zahlreiche nickelselektive Elektroden mit ungefähr 12 verschiedenen Grundsubstanzen beschrieben worden sind, war anscheinend keine davon wirklich für die Praxis geeignet, denn bis heute fehlt eine Nickelelektrode im Angebot der Hersteller. Deshalb schien es mir interessant, in meine Untersuchungen auch das bekannte spezifische Nickelreagenz Diacetyldioxim (Dimethylglyoxim), das auf Tschugaeff zurückgeht, einzubeziehen.

Die bisherigen Versuche mit dieser Substanz ergaben sehr widersprüchliche Resultate. Die Membranen (heterogene Festkörpermembranen) waren entweder unselektiv (1oo) oder sogar unsensitiv (1o1) (56), nur Pungor u.a. (1o2) berichteten über brauchbare Silikongummimembranen; allerdings konnten die Resultate von anderen Arbeitsgruppen nicht reproduziert werden (56, 1o3).

Eichkurven:
Auch die von mir hergestellte Membranelektrode ist anionensensitiv, wobei die Erfassungsgrenze sehr klein ist und, nach Auftragen einer PVC-Schicht, die Steigung der Geraden den Nernst-Wert erreicht (Abb. 17 , Kurven a und b). Wahrscheinlich spielt hier wie bei der erwähnten Nitratelektrode aus Ag-Diäthyldithiocarbamat (39) die Adsorption von Anionen eine wichtige Rolle, denn eine längere Konditionierungszeit verbessert die Eichkurve (Abb. 17,Kurven b bis d).

Selektivitäten:
Auch diese Membran ist mit K_{MS} -Werten im Bereich von $1o^{-1}$ unselektiv: $K_{NO_3^-,Cl^-}$ = o,37; $K_{NO_3^-,SO_4^{2-}}$ = o,13; $K_{NO_3^-,ClO_4^-}$ = 1,1; $K_{NO_3^-,R_E^-}$ = o,13.

Abb. 17: Eichkurven von Ni-Diacetyldioximat-Elektroden



a: ohne PVC
b-d: mit PVC

Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchungen von verschiedenen Preßlingmembranen ist meines Erachtens der mögliche Verlust der selektiven Funktion beim Übergang von einer Kristall- zu einer Preßlingmembran, was an LaF_3 deutlich wird, wo anscheinend der bei der Einkristallmembran vorliegende Mechanismus vollkommen durch andere Diffusionsphänomene überlagert wird. Es ist also durchaus möglich, daß manche Substanzen, die sich in einem Preßling nicht oder nur wenig selektiv verhalten, in einer anderen Membran für ionenselektive Elektroden geeignet sind. Die Herstellung von Preßlingmembranelektroden scheint mir also nach diesen Ergebnissen bei der Konstruktion von ionenselektiven Elektroden im Regelfall nur als Voruntersuchung sinnvoll zu sein, wobei die dabei erhaltenen Selektivitäten meistens in anderen Membrantypen verbessert werden können.

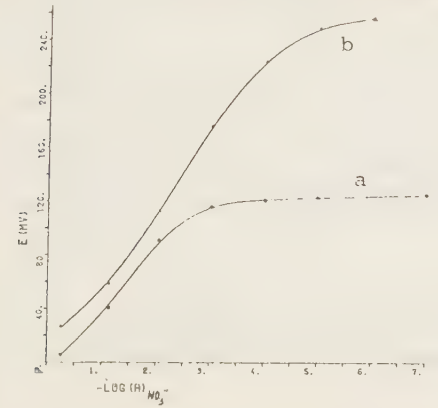
8. Flüssigmembranelektroden

Die Konstruktion einer Flüssigmembranelektrode ist, solange es sich nur um eine Testelektrode zur Überprüfung der Membranfunktion und der Selektivitäten handelt, denkbar einfach: Eine Dialysemembran trennt die organische Membranphase, in der die Elektrodengrundsubstanz gelöst ist (gesättigte Lösung), von der Meßlösung. In die organische Lösung taucht die Referenzelektrode direkt ein. Zur Befestigung der Dialysemembran eignet sich ein Quickfit, in dem sie zwischen Glasschaft und Kappe durch einen Gummiring fest eingepreßt wird.

Die Versuche mit Flüssigmembranelektroden hatten hauptsächlich das Ziel, bei den Substanzen, die sich sowohl für Preßlinge und durch ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auch für Flüssigmembranen eigneten, im direkten Vergleich Eichkurven und Selektivitäten gegenüberzustellen.

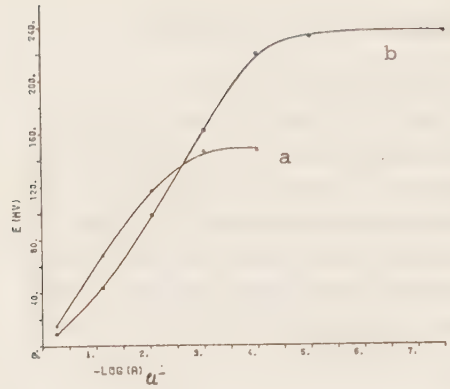
Als Lösungsmittel wurde das für Flüssigmembran- und PVC-Elektroden häufig verwendete Cyclohexanon gewählt. KPh_4B und Ph_3SnCl sind darin gut löslich, Nitronnitrat dagegen wurde nach den Angaben von A.V. Gordievskii u.a. (79) in Benzylalkohol, Ni-Diacetyldioximat in Chloroform gelöst. Die letztgenannte Membran wirkte als Isolator, während mit den anderen die Eichkurven der Abb. 18 aufgenommen wurden.

Abb. 18: Eichkurven von Flüssigmembranelektroden



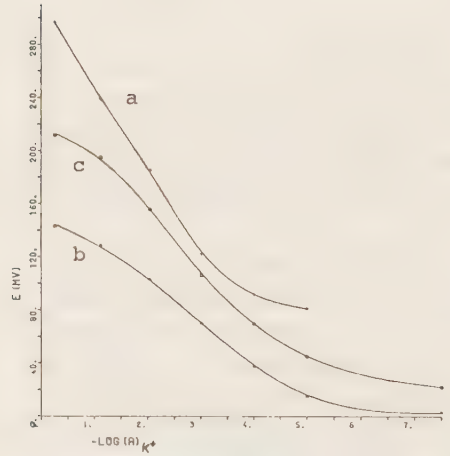
a) Nitronnitrat

a: Flüssigmembran
b: Preßling



b) Ph_3SnCl

a: Flüssigmembran
b: Preßling



c) KPh_4B

a: KPh_4B-Flüssigm.
b: $NaPh_4B$- "
c: KPh_4B-Preßling

Die zum Vergleich noch einmal aufgetragenen Eichkurven der Preßling-Membranen zeigen,daß einerseits bei den Flüssigmembranelektroden keine Abweichungen im hohen Konzentrationsbereich vorkommen, andererseits aber die Erfassungsgrenze schlechter als bei den Preßlingmembranen ist, was allerdings in hohem Maße vom Lösungsmittel abhängt. So wird der lineare Bereich der Nitronnitrat-Flüssigmembranelektrode durch das Lösungsmittel Nitrobenzol bis zu 10^{-4} ausgedehnt (47).

Die Selektivitätskoeffizienten sind in den Abschnitten 7.2., 7.3. und 7.5. aufgeführt worden.

Abschließend bleibt noch zum Vergleich zwischen Flüssig- und Preßlingmembranen zu sagen, daß beide Membrantypen sich vor allem dank ihrer leichten Herstellbarkeit gut für Voruntersuchungen über die Eigenschaften einer ionenselektiven Substanz eignen, während die weitere Entwicklung dann eher zur Kristall- oder Polymermembran tendieren sollte. Da sich im Verlauf meiner Arbeit die Möglichkeit ergab, mit einem Elektroden- bzw. Membrantyp zu experimentieren, der die Möglichkeit des schnellen und zuverlässigen Tests der Substanzen mit der der anschließenden Optimierung der Elektrodeneigenschaften bis zur vorläufig besten, eventuell für einen industriellen Hersteller geeigneten ionenselektiven Elektrode vereint (Abschnitt 9.2.), wurde deshalb auf weitere Versuche mit den bisher beschriebenen Membrantypen verzichtet.

9. PVC-Membranelektroden

Von den häufig verwendeten Kunststoffen für Polymermembranen -Polystyrol,Polyurethan,Polymethylmetacrylat,Polyvinylchlorid- ist letzterer der gebräuchlichste. Die Membranen können nach verschiedenen Methoden hergestellt werden. Nach der einfachsten, von G.J. Moody u.a. (33) vorgeschlagenen Vorschrift wird eine Lösung von PVC, ionenselektiver Substanz und eventuellem Weichmacherzusatz an der Luft stehengelassen, bis das leicht flüchtige Lösungsmittel (meist Tetrahydrofuran oder Cyclohexanon) verdunstet ist und die erhaltene, ca. 0,5 mm dicke Membran auf die gewünschte Größe zurechtgeschnitten und befestigt werden kann. Eine andere häufig gebrauchte Methode ist die Herstellung einer Drahtüberzugmembran (Coated wire) (19): ein Platindraht wird durch mehrmaliges Eintauchen in die PVC-Lösung und Verdunstenlassen des Lösungsmittels mit einer Membranschicht versehen.

Die in Abschnitt 9.2. näher beschriebenen Diskelektroden nach J.G. Schindler und W. Riemann (20) sind nach demsel-

ben Prinzip der inneren Festableitung aufgebaut.

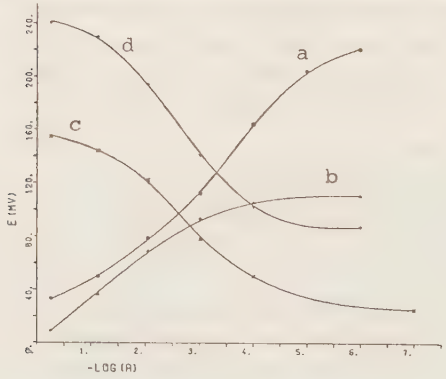
9.1. PVC-Membranen nach Moody

Für erste Vorversuche zur Herstellung von PVC-Membranelektroden wählte ich von den oben beschriebenen Substanzen diejenigen, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind:

Nitronnitrat (löslich in Benzylalkohol)
Ph_3SnCl („ „ Tetrahydrofuran)
KPh_4B („ „ Cyclohexanon)
$NaPh_4B$ („ „ Tetrahydrofuran)

Nach der Methode von Moody wurden eine Lösung von 0,2 g PVC-Pulver und 0,2 ml Dioctylphthalat als Weichmacher in 5 ml THF und 1 ml der Lösung der membranaktiven Substanz zusammengegeben und je nach Art des Lösungsmittels einige Zeit im Abzug stehengelassen.

Abb. 19: Eichkurven von PVC-Membranelektroden



a: Nitronnitrat
b: Ph_3SnCl
c: KPh_4B
d: $NaPh_4B$

Die erhaltenen Eichkurven sind in Abb. 19 zusammengestellt worden. Alle Elektroden erfüllen die erwartete Funktion, nur müßte in weiteren Tests versucht werden, sie hinsichtlich der Steigungen zu verbessern, was wahrscheinlich durch

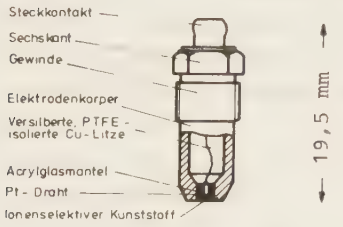
Variation der Membranzusammensetzung geschehen könnte.

Da ich anschließend an diese Versuche die Möglichkeit bekam, Experimente mit den PVC-Elektroden nach Schindler und Riemann durchzuführen, die sich schon aus rein technischen Gründen wie schnellere Membranherstellung und Messung im Durchfluß-Mehrfachmeßsystem mit geringen Probemengen für die Fortführung der Arbeit anboten, untersuchte ich die PVC-Membranen nach Moody nicht näher.

9.2. PVC-Diskelektroden

Wie oben schon erwähnt wurde, sind die ionenselektiven Diskelektroden nach dem Prinzip der Coated-wire-Elektroden aufgebaut: Eine scheibenförmige PVC-Membran (Ø: 2 mm, Dicke: 0,5 mm) kontaktiert die Stirnfläche des Platinstifts, der nach Abb. 20 (104) in den Elektrodenkörper aus Teflon eingebettet ist.

Abb. 20: Ionenselektive Disk-Elektrode



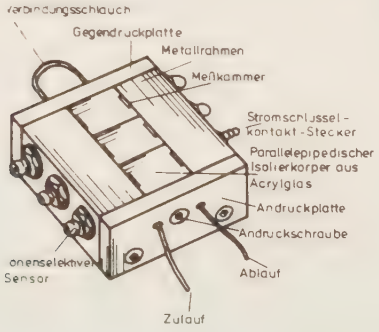
Die Membran wird ähnlich wie bei den PVC-Membranen nach Moody und den Coated-wire-Elektroden hergestellt, indem ein Tropfen einer PVC-Lösung in die Vertiefung des Elektrodenkörpers gegeben und das leichtflüchtige Lösungsmittel an der Luft verdunsten gelassen wird. Je nach Art des Lösungsmittels und der ionenselektiven Grundsubstanz muß dieser

Vorgang zwei- bis fünfmal wiederholt werden.

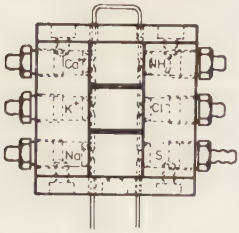
Eine besonders gute Haftung der PVC-Membran auf dem Platin wird durch die Ummantelung des Stiftes mit Acrylglas erreicht, das beim Beschichten etwas angelöst wird und sich mit dem PVC verbindet. Für die Herstellung der von mir untersuchten Elektroden wurde eine 15%-ige PVC-Lösung in Cyclohexanon verwendet. Sie wurde mit der Lösung bzw. Mischung von ionenselektiver Substanz und Weichmacher im Verhältnis 3:1 zusammengegeben.

Die in Abb. 20 eingetragenen Dimensionen des Sensors deuten darauf hin, daß dieser Elektrodentyp speziell für Durchflußmessungen mit kleinen Probevolumina konstruiert wurde. Dabei ist es möglich, im Baukastensystem mehrere Elektroden in Serie hintereinander zu montieren.Ein solches, in den Abbildungen 21 a-c dargestelltes Multimeßsystem kann für 1,3,5 usw. Elektrodenstecker eingerichtet werden und hat für die in den Abbildungen dargestellte Version die Abmessungen 4,9 x 4,2 x 2,0 cm. Die Ag/AgCl-Referenzelektrode ist über einen PTFE-Stopfen mit Mikrokerbe als Stromschlüsselkontaktzone mit der Meßlösung verbunden; ihre Ausflußrate ist 0,1 ml/24 Stunden.

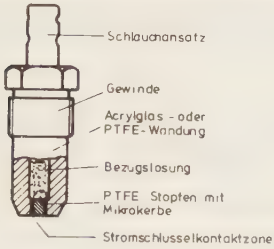
Abb. 21: Ionenselektives Multimeßsystem
a) Außenansicht



b) Querschnitt (Meßsystem für die klinisch-medizinische Analyse)



c) Stromschlüsselkontakt-Stecker



Der Transport der Lösungen durch das Multimeßsystem erfolgt über eine Rollenpumpe (Holter Pump, Extracorporeal Med. Spec. Inc., Model 908). Die Potentialdifferenzen wurden mit einem Potentiometer (Digital-Elektrometer DE 751, Fresenius Apparatebau Bad Homburg) gemessen, die Potential-Zeit-Kurven mit einem Servogor-Kompensationsschreiber Metrawatt) registriert.
Die Durchflußrate liegt, bedingt durch die Miniaturisierung der Meßkette, im Bereich von 20-50 µl/min. Ihr Einfluß auf die Messungen ist durch den strömungsgünstigen Kontaktbereich zwischen der konkaven Scheibenmembran und der Meßlösung gering und muß nur bei Konzentrationen unter 10^{-4}M beachtet werden.

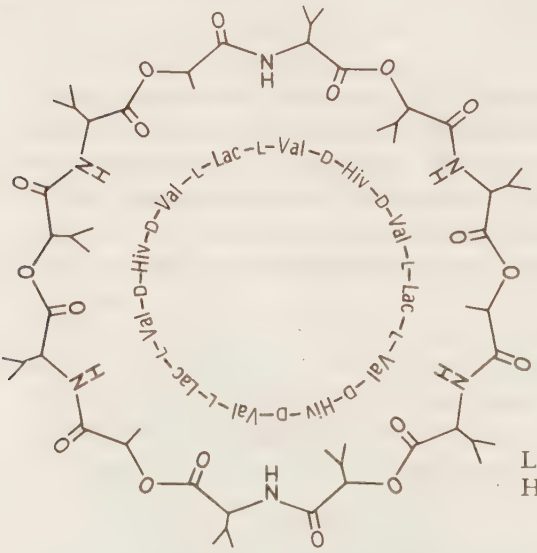
Obwohl die Vorzüge dieser Elektrodenkonstruktion zum Teil schon aus der Beschreibung hervorgehen, sollen sie noch einmal kurz verdeutlicht werden: Die Elektroden sind durch ihre Konzipierung als "Stecker" leicht zu handhaben, schnell einsatzbereit und leicht austauschbar. Sie sind robust, kön-

nen trocken aufbewahrt werden und müssen vor ihrem Einsatz nur in 10^{-1} M Meßlösung konditioniert werden. Neben der durch die Anordnung als Multimeßsystem erreichten Zeit- und Materialersparnis sind außerdem die Elektroden selbst relativ billig, wobei auch vor allem bei teuren ionenselektiven Substanzen die im Vergleich mit anderen Membrantypen geringe Menge, die zur Herstellung benötigt wird, wichtig ist.

9.2.1. Versuche zur Optimierung einer Kalium-Valinomycin-Elektrode

Das hochtoxische, aus Streptomyces fulvissimum gewonnene Valinomycin (105), ein zyklisches Depsipeptid (Abb. 22),

Abb. 22: Valinomycin



Lac = Lactat
Hiv = Hydroxyisovalerat

ist ein Antibiotikum mit der wohl ausgeprägtesten Kaliumselektivität. Seit der Publikation von W. Simon und Mitarbeitern (30) über die Konstruktion einer Flüssigmembranelektrode aus in Diphenyläther gelöstem Valinomycin sind

viele anwendungsorientierte Arbeiten mit dieser von Orion und Philips produzierten Kaliumelektrode erschienen [(17): Tabelle 16 und 18, S. 47 und 50].

Daneben wurden auch laufend Beiträge zur Optimierung dieser Elektrode veröffentlicht, in denen auf der Basis von Flüssigmembran-, Silikongummimembran-, PVC-Membran-, Coated-wire-Elektroden und Selektroden hauptsächlich versucht wurde, durch Zusatz geeigneter Lösungsmittel bzw. Weichmacher die Selektivitäten zu erhöhen. Am häufigsten wurden dabei verwendet: Phthalsäureester, Phosphorsäureester und Diphenyläther. In Abb. 28 auf S. 73 sind die in den verschiedenen Publikationen angegebenen Selektivitäten übersichtlich zusammengestellt worden.

Die meisten dieser Arbeiten beschränken sich allerdings darauf, die Ergebnisse, die mit einer bestimmten Elektrode erhalten wurden, mitzuteilen. Nur die Veröffentlichungen von U.Fiedler (106,107) geben weitergehendere Informationen über die Eignung verschiedener Weichmacher, berücksichtigen dabei aber im wesentlichen auch nur die Selektivitätsverhältnisse.

Bei einer umfassenden Optimierung einer ionenselektiven Elektrode sollten folgende charakteristische Eigenschaften in Betracht gezogen werden:

- Selektivitätsverhältnisse
- Erfassungsgrenze
- Steigung der Eichkurve
- Potentialkonstanz
- Potentialreproduzierbarkeit
- Einstellzeiten
- Dauer der nötigen Konditionierung
- Dauer der Gebrauchsfähigkeit
  a) bei ununterbrochener Messung in reinen Meßionenlösungen
  b) bei ununterbrochener Messung in Lösungen mit hohen Störionenkonzentrationen
  c) bei trockener Aufbewahrung

- Reproduzierbarkeit der Elektrodenherstellung

In der Regel wird natürlich nach einem Kompromiß gesucht werden müssen. Deshalb sollte der Einsatzbereich der Elektrode in der Praxis und damit die notwendige Erfassungsgrenze, die maximalen Störionenkonzentrationen und die sich daraus ergebenden erforderlichen Selektivitätskoeffizienten bedacht werden. Erst die Kenntnis dieser Bedingungen ermöglicht eine echte Optimierung, die nicht nur in einseitiger Weise bestimmte, für den Praktiker vielleicht schon längst ausreichende Eigenschaften weiter verbessert und dafür wichtige technische Qualitäten weniger beachtet.

Die Durcharbeitung eines vollständigen, alle aufgezählten Parameter einbeziehenden Versuchsprogramms, das eine große Zahl von Weichmachern berücksichtigt und die Membrankomponentenverhältnisse variiert, kann letztendlich nur in der anwendungstechnischen Abteilung einer Herstellerfirma geleistet werden.

Die folgende Studie zeigt anhand einiger ausgewählter Substanzen, wie die Charakteristika einer für die klinische Analytik gedachten Kalium-Valinomycin-Elektrode von der Membranmatrix abhängen und wie eine Optimierung möglich ist.

Einfluß der PVC-Weichmacher auf die Funktion der Elektrode

Für die Herstellung der PVC-Membranen wurden 3 mg Valinomycin und 0,1 ml Weichmacher mit der 15%-igen PVC-Lösung im Verhältnis 1 : 3 gemischt. Die verschiedenen Elektroden wurden dann im Hinblick auf die oben zusammengestellten Kriterien miteinander verglichen.

Folgende Weichmacher wurden verwendet:
A) Diphenyläther
B) Dioctylphthalat
C) Dinonylphthalat
D) Tris(2-äthylhexyl)-phosphat

E) Di(2-äthylhexyl)-sebacat
F) Di(2-äthylhexyl)-adipat

Außerdem wurden noch zwei Membranen ohne Weichmacher getestet, die also nur das Lösungsmittel Cyclohexanon bzw. im zweiten Fall Cyclohexanon und Tetrahydrofuran enthalten (G und H).

Die Notwendigkeit des Weichmacherzusatzes wurde schon durch die ersten Messungen bestätigt: Die Eichkurven der zwei Elektroden ohne Weichmacherzusatz hatten Steigungen von maximal 30 mV/Dekade (Abb. 23, Kurven G und H). Dieses Faktum wurde auch schon von M. Mascini und F. Palozzi (55) konstatiert, die nur THF verwendeten und damit Steigungen von 20 mV/ Dekade erreichten. Außerdem traten bei den von mir durchgeführten Messungen mit diesen beiden Elektroden ziemlich starke Potentialdrifte auf, obwohl sie vorher in 10^{-1} M KCl-Lösung bis zur Potentialkonstanz konditioniert wurden.

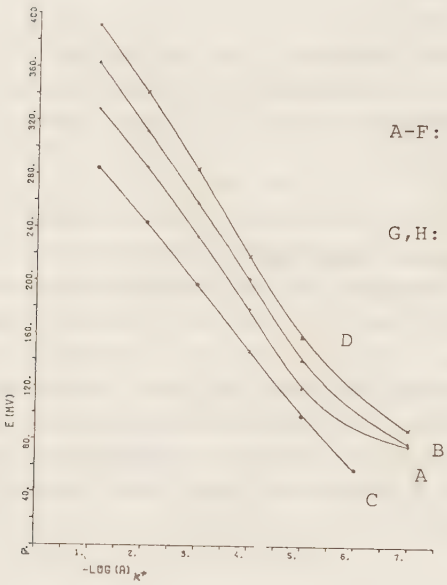
Die Eichkurven der anderen Elektroden entsprechen dagegen den Erwartungen, wie Abb. 23 zeigt. Hinsichtlich der Erfassungsgrenze, die für klinisch-medizinische Messungen völlig ausreichen würde, treten bei diesen Weichmachern keine großen Unterschiede auf.

In Abb. 24 sind die Selektivitätskonstanten der Elektroden gegenübergestellt worden. Von den möglichen Störionen wurden die bei physiologischen Messungen wichtigen berücksichtigt: Na^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} und H^+. (Siehe S. 67)

Bei Blutserumbestimmungen muß mit folgenden Konzentrationen gerechnet werden (108):

K^+ : $(3,5 - 5,o) \cdot 10^{-3}$ M
Na^+ : $(135 - 150) \cdot 10^{-3}$ M
NH_4^+ : $(0,01-0,05) \cdot 10^{-3}$ M
Ca^{2+} : $(1,0 - 1,2) \cdot 10^{-3}$ M
Mg^{2+} : $(0,45- o,8) \cdot 10^{-3}$ M
Der pH-Wert liegt bei 7,4.

Abb. 23: Eichkurven von Kalium-Valinomycin-Elektroden



A-F: Valinomycin mit Zusätzen verschiedener Weichmacher

G,H: Valinomycin ohne Weichmacherzusatz

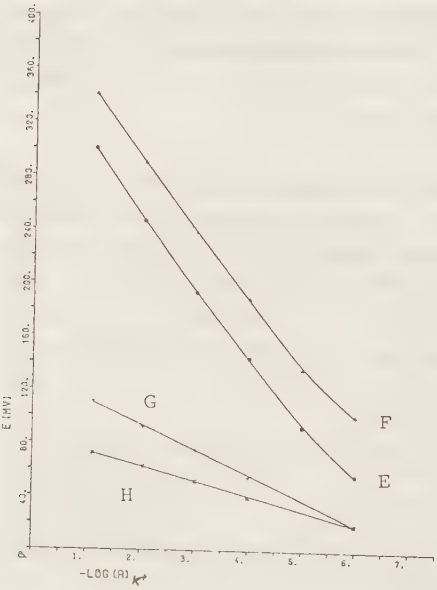
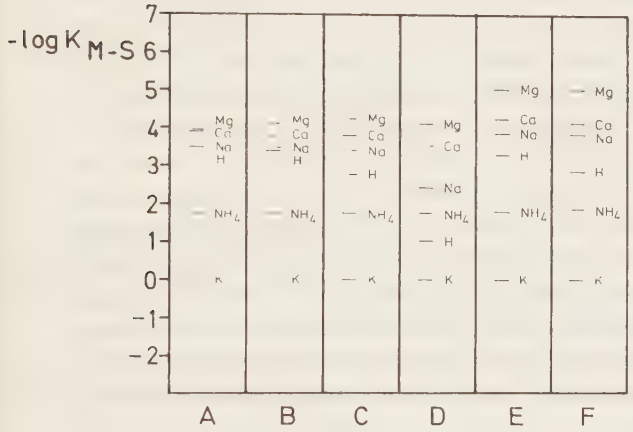


Abb. 24: Selektivitätskoeffizienten von Kalium-Valinomycin-Elektroden



Aus den Selektivitätskoeffizienten kann man leicht abschätzen, daß alle Elektroden ausreichend selektiv sind, bis auf Elektrode D, bei der Natrium stören würde.

An dieser Elektrode kann die Notwendigkeit der Suche nach einem Kompromiß bei der Optimierung der Elektrodeneigenschaften gut demonstriert werden: Sie ist zwar von den Selektivitäten her gesehen am wenigsten geeignet, hat dafür aber Vorzüge in Bezug auf Potentialkonstanz, -reproduzierbarkeit und Einstellzeiten. Deshalb wurde, wie weiter unten ausgeführt wird, versucht, durch geeignete Membranvariation die Selektivitäten dieser Elektrode unter Erhaltung der positiven Eigenschaften dieses Weichmachers zu verbessern.

Diphenyläther, das Lösungsmittel der Valinomycin-Flüssigmembranelektrode, ist, wie in einer Publikation (55) schon erwähnt wurde, für PVC-Membranen wenig geeignet, da die Lebensdauer der Elektroden durch die Diffusion des Äthers aus der Membran drastisch reduziert wird. Auch bei meinen Versuchen mußte ich dies bestätigen: Die Elektroden

mit Diphenyläther waren nach einigen Tagen funktionsunfähig, außerdem waren sie bezüglich der Einstellzeiten (1 min. beim Wechsel zwischen 10^{-3} und 10^{-4} M Lösungen, 2 min. beim Übergang von doppelt destilliertem Wasser zu 10^{-1} M Kaliumlösung) schlechter als die um den Faktor 3 bis 5 besseren anderen Elektroden (jeweils 95 %-ige Endwertsanzeige).

Die Elektroden mit den Phthalsäureestern (B und C) unterscheiden sich nicht signifikant voneinander, was aufgrund der Ähnlichkeit der beiden Substanzen auch zu erwarten war. Sie erfüllen einen Teil der Funktionskriterien zufriedenstellend. Auffallend sind die kurzen Konditionierungszeiten, die sie praktisch sofort einsatzfähig machen, und die kurzen Einstellzeiten. Nachteilig dagegen sind die Potentialschwankungen bei niederen Konzentrationen.

Auch die Elektroden E und F sind besonders wegen ihrer kurzen Einstellzeiten hervorzuheben. Im Vergleich mit den Elektroden B und C weisen sie eine größere Potentialstabilität auf, haben aber wiederum Nachteile in Bezug auf Potentialreproduzierbarkeit (Elektrode E) und Dauer der Konditionierungszeit (Elektrode F).

Auf das Verhalten von PVC-Membranen, die nur Weichmacher enthalten, ist meines Wissens bisher erst in einer einzigen Publikation eingegangen worden. U.Fiedler (109) wies darauf hin, daß Membranen mit Di(2-äthylhexyl)-adipat eine gewisse Kaliumselektivität besitzen.

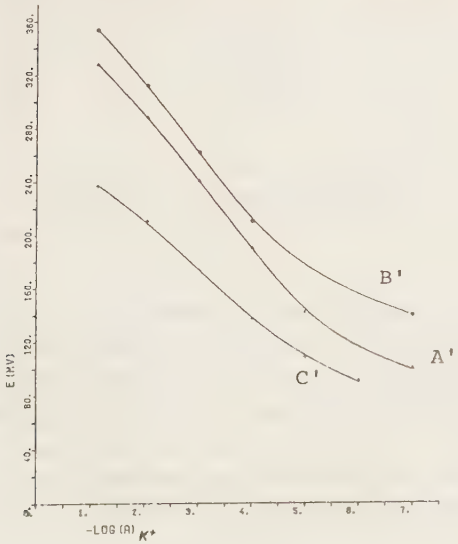
Bei Versuchen, das Problem der Membranmatrix auf diesem Wege zu erfassen, muß nach meinen Erfahrungen der Membrantyp sehr stark berücksichtigt werden. So stellte ich bei den Untersuchungen mit PVC-Membranen nach Moody (Abschnitt 9.1.) fest, daß eine Kontrollmembran, die nur Dioctylphthalat enthielt, sich gegenüber Konzentrationsveränderungen praktisch inert verhielt. Wird Dioctylphthalat da-

gegen in eine Diskmembran inkorporiert, so können sowohl die Eichkurve einer Kaliumchlorid-Verdünnungsreihe aufgestellt als auch die Selektivitätskoeffizienten berechnet werden.

Es ist anzunehmen, daß dieses Phänomen hauptsächlich mit der Konsistenz der Membranen zusammenhängt. Sowohl PVC-Membranen nach Moody als auch Drahtüberzugsmembranen müssen naturgemäß von viel größerer Festigkeit sein als die Membranen der Diskelektroden, die in der Vertiefung des Elektrodenkopfes praktisch nicht mechanisch beansprucht werden. Offensichtlich ist deshalb durch die Diffusionsverhältnisse dieser Membranen die Möglichkeit gegeben, Messungen an Elektrodenmembranen vorzunehmen, die in anderen Elektrodentypen als Isolatoren oder Inertschichten wirken würden.

Bei der Untersuchung der 6 Weichmacher stellte sich heraus, daß alle eine gewisse Kaliumsensitivität (Abb. 25) und -selektivität (Abb. 26) aufweisen.

Abb. 25a: Eichkurven von "Weichmacherelektroden"



A': Diphenyläther
B': Dioctylphthalat
C': Dinonylphthalat

Abb. 25b: Eichkurven von "Weichmacherelektroden"

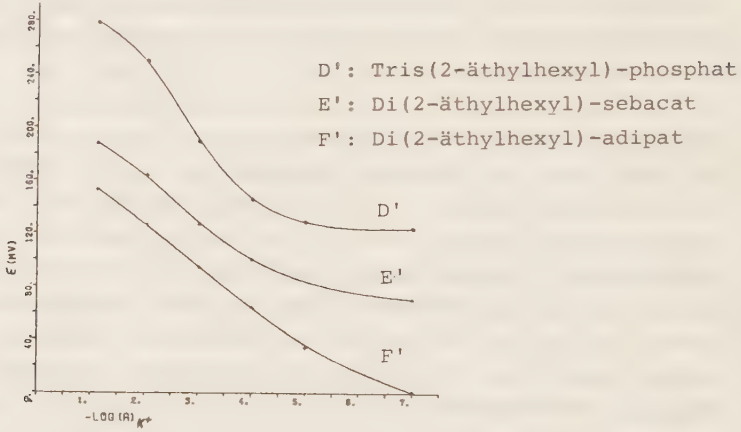


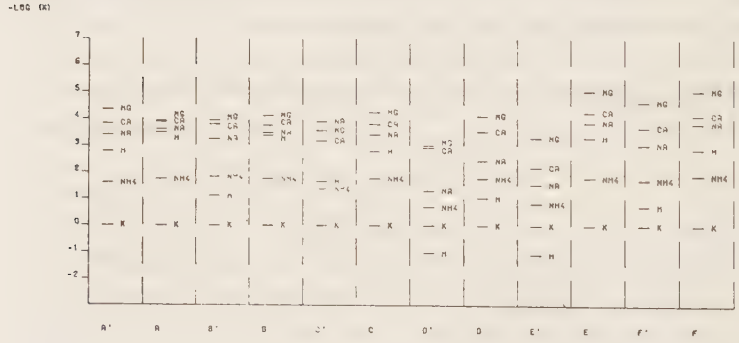
Abb. 26: Vergleich der K_{MS} -Werte der Valinomycin-Elektroden A-F mit den entsprechenden "Weichmacherelektroden"

Natürlich sind selbst diejenigen dieser "Weichmacherelektroden", die von ihren Eichkurven und Selektivitäten her als brauchbare Kaliumelektroden erscheinen, für die Praxis nicht geeignet, da sie vor allem in Bezug auf Potentialkonstanz, -reproduzierbarkeit, Einstellzeiten und Konditionierungszeiten wesentlich schlechtere Eigenschaften als die Valinomycin-Elektroden aufweisen.

Abb. 26 zeigt die Selektivitäten der "Weichmacherelektroden" (A' bis F') im direkten Vergleich mit denen der Valinomycin-elektroden (A bis F). Der Einfluß des Weichmacherzusatzes auf die K_{MS} -Werte ist besonders bei Tris(2-äthylhexyl)-phosphat (D' und D) offensichtlich: Die niedrigen pK_{K-Na} -und pK_{K-H} -Werte der "Weichmacherelektrode" korrelieren mit den im Verhältnis zu anderen Valinomycin-Elektroden niedrigeren Werten der Valinomycin-Elektrode D.

Optimierung der Elektroden durch Kombination mehrerer Weichmacher

Die bisher untersuchten Elektroden sind also zwar durchaus als funktionsfähig zu bezeichnen, bleiben aber im Sinne der Kriterien für eine optimale Elektrode noch verbesserungsbedürftig. Zum weiteren Vorgehen bieten sich vom Methodischen her drei Wege an:

1.) die Untersuchung weiterer Weichmacher
2.) die Variation der Membrankomponentenverhältnisse
3.) die Kombination verschiedener Weichmacher

Letzteres wurde bisher in der Literatur noch nicht beschrieben, wenn man davon absieht, daß M. Mascini und F. Palozzi (55) eine Membran mit Diphenyläther, die wie oben erwähnt nicht haltbar ist, mit Tributylphosphat stabilisierten. Interessant wäre es vor allen Dingen, den Weichmacher Tris(2-äthylhexyl)-phosphat, der sich vor allem auf Einstellzeiten und Potentialkonstanz günstig auswirkt, dafür aber schlechtere Selektivitäten bewirkt, zusammen mit einem anderen Weichmacher, der sich gerade gegenteilig verhält, in die Membran zu geben. Falls ein positiver synergistischer Effekt auftritt, könnte man also gezielt auf kombinierte Elektroden hinarbeiten, die die einzelnen Vorteile der verschiedenen Einkomponentenmembranen vereinen.

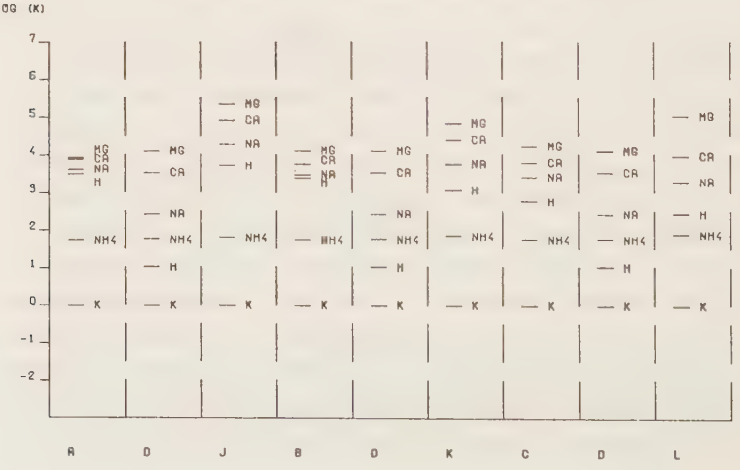
Diese Versuche, bei denen es vorher klar war, daß auch der gegenteilige Effekt auftreten könnte, also Summation der

negativen Eigenschaften der Weichmacher, führten überraschend immer zu Verbesserungen.

Folgende Zwei-Komponenten-Membranen wurden untersucht:
Valinomycin mit:
J) Diphenyläther/Tris(2-äthylhexyl)-phosphat (2:1)
K) Dioctylphthalat/ " "
L) Dinonylphthalat/ " "

Bei allen Elektroden wurden die Nachteile des Diphenyläthers (kurze Lebensdauer, schlechte Einstellzeiten) und der Phthalsäureester (ungenügende Potentialkonstanz) durch den Phosphorsäureester-Zusatz aufgehoben. Besonders interessant ist aber vor allen Dingen der Einfluß der Weichmacherkombination auf die Selektivitätsverhältnisse. In Abb. 27 sind jeweils die K_{MS} -Werte der Einkomponentenelektroden denen der kombinierten Elektroden gegenübergestellt worden.

Abb.27: Vergleich der K_{MS} -Werte von Valinomycin-Elektroden mit einem (A-D) und zwei Weichmachern (J-L)



Der nachteilige Einfluß des Tris(2-äthylhexyl)-phosphats

auf die Selektivitäten wurde also bei allen Elektroden durch den anderen Weichmacher kompensiert.

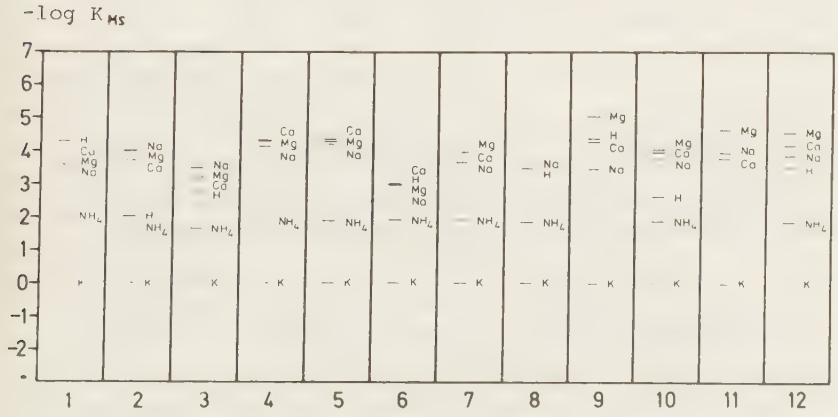
Elektrode K zeichnet sich durch besonders kurze Einstellzeiten, Elektrode J durch besondere pH-Unabhängigkeit aus; so ist die Potentialdifferenz zwischen 10^{-3} und 10^{-4} M Kaliumlösungen selbst bei pH 1 noch 52 mV.

Die im folgenden dargestellte Valinomycinelektrode (M) erfüllt alle Funktionskriterien für eine Anwendung in der klinischen Analytik so hinreichend, daß mit ihr die Optimierung als erfolgreich abgeschlossen angesehen werden kann.

Ihre Membran enthält in der PVC-Matrix:
Valinomycin mit
Diphenyläther/Dinonylphthalat/Tris(2-äthylhexyl)-phosphat
(1,5 : 2 : 1)

Abb. 28 zeigt die Selektivitätskoeffizienten der Elektrode im Vergleich mit den bisher publizierten Valinomycin- Elektroden. Wie man sieht, ist sie in Bezug auf die Selektivität gleichwertig oder besser.

Abb. 28: Selektivitätskoeffizienten von kaliumselektiven Elektroden (Literaturzusammenstellung; s.Tab. 4)

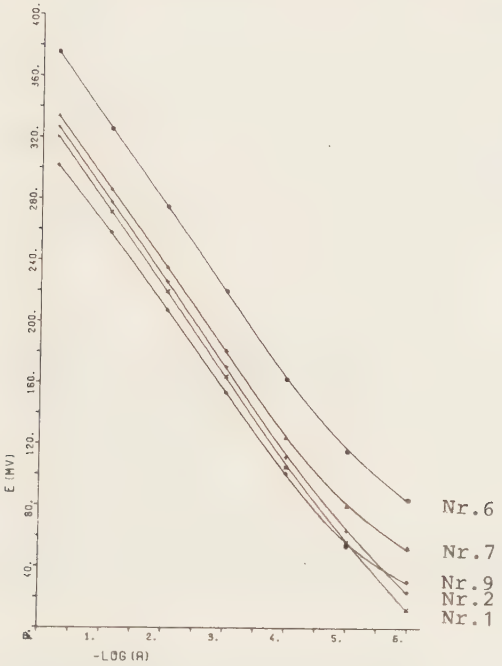


Tab. 4: Kalium-Valinomycin-Elektroden
(Literaturzusammenstellung; Selektivitäten: siehe Abb. 28)

Nr. (Abb.28)	Autoren	Membranmatrix	Lit.
1	L.A.R.Pioda u.a.	Diphenyläther (Flüssigmembran)	30
2	M.S.Frant/ J.W.Ross	substituierte Nitrobenzole (Flüssigmembran)	110
3	J.Pick u.a.	Silopren K 1000 mit Dibutyltindilaurat/Hexamethoxysilan	111
4	J.Ruzicka u.a.	Dioctyladipat (PVC)	112
5	U.Fiedler/ J.Ruzicka	Dioctyladipat (Selektrode)	106
6	R.W.Cattrall u.a.	Di-n-decylphthalat (PVC)	113
7	M.Mascini/ F.Palozzi	Tributylphosphat/Diphenyläther (PVC)	55
8	B.P.Nikolskii u.a.	Dibutylphthalat (PVC)	114
9	M.Oehme/ W.Simon	$K(p\text{-}Cl\text{-}Ph)_4$ B/Dioctylphthalat (PVC)	115
10	J.G.Schindler u.a.	Diphenyläther/substituierte Nitrobenzolverbindungen (PVC)	115a
11	U.Fiedler	Di(2-äthylhexyl)-adipat (PVC)	107
12	J.G.Schindler/ G.Stork/ H.J.Strüh	Diphenyläther/Dinonylphthalat/Tris(2-äthylhexyl)-phosphat (PVC) (Die in Abb. 28 dargestellten K_{MS} -Werte dieser Elektrode sind Durchschnittswerte der 10 Elektroden M1 bis M10 der Abb.30.)	

Bei dieser Elektrode wurde auch die Reproduzierbarkeit der Herstellung näher untersucht, indem eine Serie von 10 Elektroden vermessen wurde. In den Abbildungen 29 a und b sind die Eichkurven der Elektroden, in Abb. 30 die Selektivitätskoeffizienten aufgetragen worden.

Abb. 29a: Reproduzierbarkeit der Eichkurven von Valinomycin-Elektroden des Typs M



Die Tatsache, daß jede Elektrode von ihrer Selektivität und Erfassungsgrenze her ohne weitere Überprüfung ihrer Funktionsfähigkeit direkt verwendet werden könnte, ist von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit besonders für eine eventuelle industrielle Herstellung.

Um die Qualität dieser Elektroden bezüglich Potentialkonstanz, -reproduzierbarkeit und Einstellzeit zu demonstrieren, ist in Abb. 31 eine mit einem Schreiber registrierte Potential-Zeit-Kurve wiedergegeben worden.

Abb. 29b: Reproduzierbarkeit der Eichkurven von Valinomycin-Elektroden des Typs M

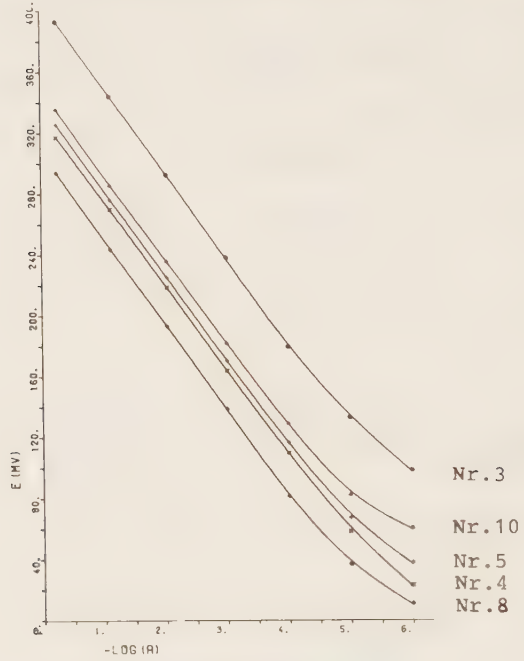


Abb. 30: Reproduzierbarkeit der K_{MS} -Werte von Valinomycin-Elektroden des Typs M

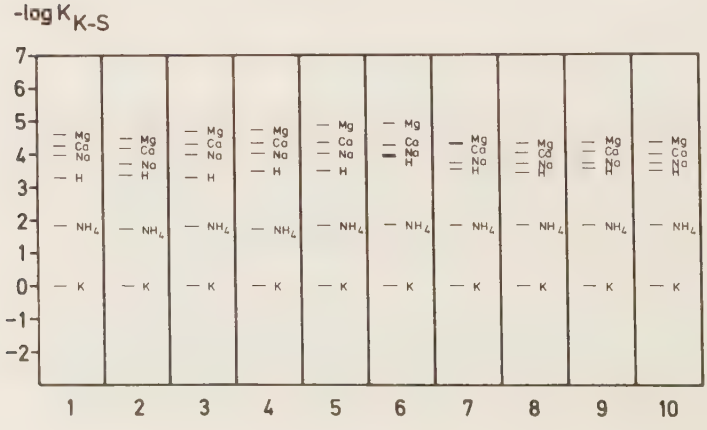
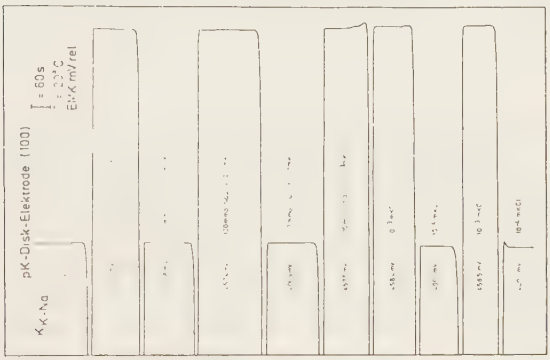


Abb. 31: Potentialkonstanz, -reproduzierbarkeit und Einstellzeit der Elektrode M



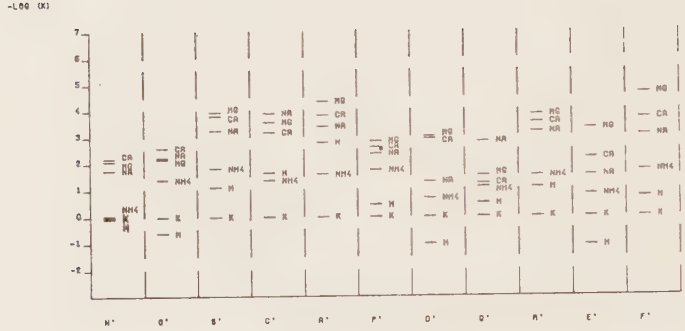
Auch die Dauer der Konditionierung ist so gering, daß die Elektroden nach wenigen Minuten schon einsatzfähig sind.

Die zufriedenstellende Gebrauchsdauer muß ebenfalls hervorgehoben werden:
Die Elektroden waren während drei Monaten unter unterschiedlichen Bedingungen, zum Teil ununterbrochen, in Gebrauch und werden zur Zeit immer noch benutzt.

Untersuchung weiterer Weichmacher

Von den oben aufgeführten drei Möglichkeiten, eine Membran-Optimierung anzugehen, soll noch die der Prüfung weiterer Weichmacher untersucht werden. Mit einer Reihe von Substanzen wurden "Weichmacherelektroden" hergestellt, deren Selektivitätskoeffizienten in der folgenden Abbildung dargestellt sind.

Abb. 32: K_{MS} -Werte aller untersuchter "Weichmacherelektroden"



Dibutylphthalat (N')
Dipentylphthalat (O')
Dioctylphthalat (B')
Dinonylphthalat (C')
Diphenyläther (A')
Dibenzyläther (P')
Tris(2-äthylhexyl)-phosphat (D')
Trikresylphosphat (Q')
Dibutylsebacat (R')
Di(2-äthylhexyl)-sebacat (E')
Di(2-äthylhexyl)-adipat (F')

Mit diesen Untersuchungen von PVC-Weichmacher-Matrices der Diskmembranelektroden ist eine Möglichkeit erschlossen worden, bei der Wahl von geeigneten Membranzusammensetzungen für Valinomycin- und auch für andere Elektroden eine Vorauswahl bezüglich tendenzieller Beeinflussung des selektiven Verhaltens durch den Weichmacherzusatz zu treffen.

Ebenfalls untersucht wurden: Diäthyladipat, Diäthylphthalat, n-Butylbenzoat, Nitrobenzol und Tetrahydrofuran. Die damit hergestellten Membranen erwiesen sich als Inertschichten oder Isolatoren oder hatten eine sehr geringe Lebensdauer.

Der Abb. 32, in der auch noch einmal die Selektivitäten der bisher untersuchten Weichmacher (A' - F') mit aufgenommen wurden, ist zu entnehmen, daß die Verwendung eines anderen Weichmachers wohl kaum Verbesserungen erwarten läßt, jedenfalls was die Selektivität betrifft. Einige Substanzen, vor allem Dibutylsebacat, könnten allerdings genauso geeignet wie die auf S.64 aufgeführten sein.

Bei der Reihe der Phthalsäureester (Elektroden N',O',B', C') steigt mit der Zunahme der Kettenlänge der Substituenden die Selektivität vor allem gegenüber Na^+ und H^+ an. Eine Verallgemeinerung dieser Feststellung ist aber offensichtlich nicht möglich, da bei den Sebacinsäureestern (Elektroden R',E') der umgekehrte Fall vorliegt.

9.2.2. Untersuchung einer neuen ionenselektiven Substanz

Komplexbildner mit Ringstruktur zogen immer das besondere Interesse sowohl der analytisch arbeitenden Chemiker als auch der, die sich mit Struktur und Bindung befassen, auf sich. Auch bei der Suche nach neuen ionenselektiven Grundsubstanzen wurden diese Verbindungen öfters getestet; bisher wurde über die Eignung von Antibiotika (Valinomycin, Nonactin u.a.) und Kronenäthern (55, 116-12o) berichtet.

Ionenselektive Elektroden mit ringförmigen Siliciumverbindungen,wie die im folgenden dargestellte Octaphenylcyclotetrasiloxan-Elektrode (120a),sind bisher noch nicht beschrieben worden. Von der Struktur her war zu erwarten, daß die Ver-

bindung als Komplexbildner für A-Metalle fungiert. Dies bestätigte sich, wobei nicht nur allgemeine Kationsensitivität, sondern sogar eine recht ausgeprägte Selektivität gegenüber bestimmten Ionen festzustellen war. Letzeres war nicht vorauszusehen, da bisher noch keine Untersuchungen über das Komplexbildungsverhalten dieser Substanz vorliegen.

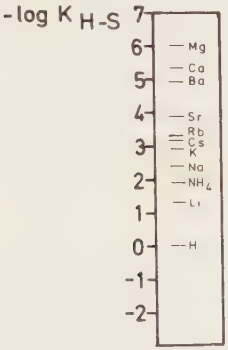
Mit dieser Elektrode ist es uns gelungen, eine neue Grundsubstanzklasse für die Verwendung in ionenselektiven Elektroden nutzbar zu machen. Die große Zahl von Siloxanverbindungen eröffnet für die Zukunft die Möglichkeit, eine ganze Reihe solcher Elektroden zu konstruieren.

Zur Herstellung der Membran wurde eine Lösung von 3o mg Octaphenylcyclotetrasiloxan, o,1 ml Tris(2-äthylhexyl)-phosphat und o,3 ml 15%-ige PVC-Lösung verwendet. Die Elektrode muß nur kurze Zeit in $1o^{-1}$ M Meßionenlösung konditioniert werden; in bezug auf Potentialkonstanz und -reproduzierbarkeit ist sie mit den Valinomycin-Elektroden vergleichbar. Die Einstellzeit (95%-ige Endwertsanzeige) liegt bei 3o sec. für den Übergang von einer $1o^{-4}$ M zu einer $1o^{-3}$ M Lösung und bei 1,5 min. für den Wechsel von destilliertem Wasser zu einer $1o^{-1}$ M Lösung.

Ein erster Test mit einer Kaliumchlorid-Verdünnungsreihe ergab, daß die Elektrode tatsächlich kationsensitive Funktion besitzt. In einer Voruntersuchung wurden die Potentiale der bei den Valinomycin-Elektroden benutzten $1o^{-1}$ M Lösungen gemessen. Dabei wurde folgende Selektivitätssequenz festgestellt: $H^+ > NH_4^+ > Na^+ > K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$.

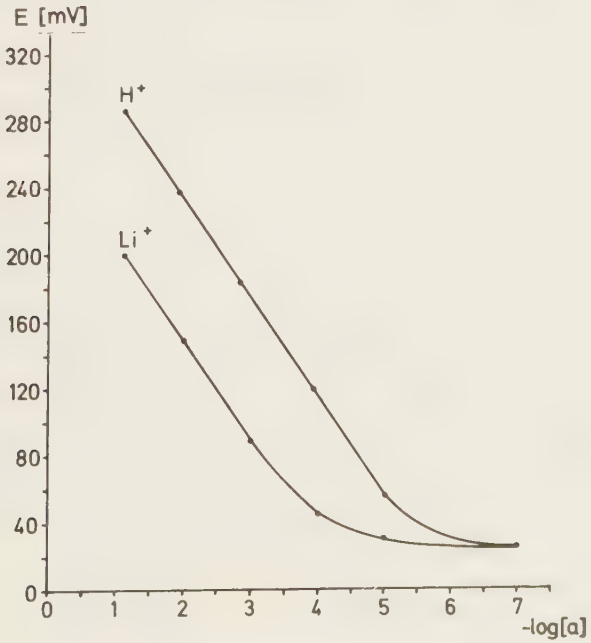
Anschließend wurden die Selektivitätskoeffizienten auch gegenüber weiteren Alkali- und Erdalkaliionen nach der üblichen Methode bestimmt, wobei H^+ als Meßion gewählt wurde. Abb. 33 gibt die so erhaltenen K_{MS} -Werte, Abb. 34 die Eichkurven für H^+ und Li^+ wieder.

Abb. 33: Selektivitätskoeffizienten der Cyclosiloxan-Elektrode



Octaphenylcyclotetrasiloxan

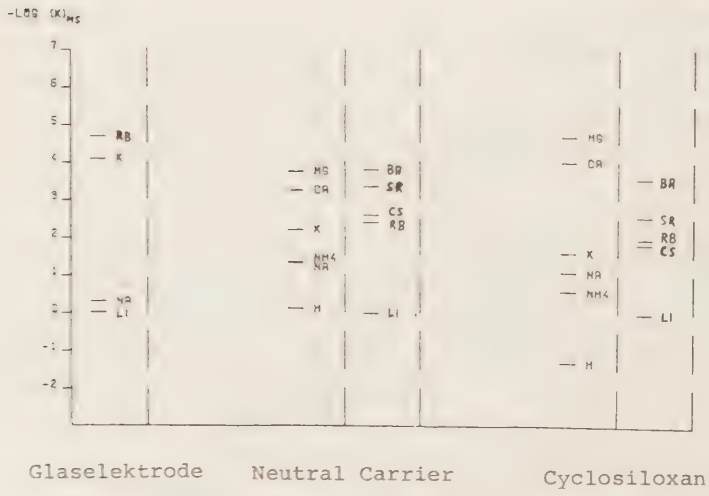
Abb. 34: Eichkurven der Cyclosiloxan-Elektrode



Innerhalb einer Hauptgruppe ist eine gewisse Korrelation zwischen Selektivitätskoeffizienten und Ordnungszahlen festzustellen. Ein direkter Zusammenhang zwischen Selektivitäten und Ionenradien, wie er z.B. bei der Nonactin-Elektrode vorliegt (7), kann jedoch nicht postuliert werden, da einerseits die Reihenfolge der K_{MS} -Werte bei den Erdalkalien umgekehrt wie bei den Alkalimetallen ist, andererseits Ammoniumionen (Ionenradius r = 1,43 Å) um den Faktor 11 besser als Kaliumionen (r = 1,33 Å) angezeigt werden.

Diese Siloxan-Elektrode kann also als pH-Elektrode oder als lithiumselektive Elektrode fungieren. Als erstere ist sie natürlich nur für spezielle Zwecke zu gebrauchen, da ihre Selektivität im Vergleich mit der Glaselektrode geringer ist. Eine Verwendung als Lithiumelektrode wäre dagegen durchaus möglich; wie Abb. 35 zeigt, erreicht die Elektrode zwar nicht die Selektivität des Lithium-Carriers von W. Simon und Mitarbeitern (121), ihre Selektivität gegenüber Natrium ist aber größer als die der Lithium-Glaselektrode.

Abb. 35: K_{MS} -Werte von lithiumselektiven Elektroden



Wie die Untersuchungen zeigen, ist es uns gelungen, eine neue Grundsubstanzklasse für ionenselektive Elektroden zu erschließen. Die hier beschriebene Elektrode ist als erster Test zu verstehen. Durch Verwendung anderer Cyclosiloxanverbindungen oder anderer geeigneter Weichmacher kann deshalb mit großer Wahrscheinlichkeit eine Verbesserung der Erfassungsgrenze und der Selektivitäten erreicht werden.

9.2.3. Die Funktionsweise der inneren Ableitung

PVC-Elektroden mit innerer Festableitung können nicht in derselben einfachen Weise wie die Elektroden mit Innenlösung und innerer Referenzelektrode thermodynamisch beschrieben werden. Bei letzteren, die z.B. im Falle einer Kaliumelektrode nach dem Schema Ag/AgCl//KCl-Innenlösung// Kaliumselektive Membran//Meßlösung aufgebaut sind, kann für jede Phasengrenze ein mathematischer Ausdruck als Teil der thermodynamischen Gesamtbeschreibung der Meßzelle aufgestellt werden. Die Coated Wire - und auch die Disk-Elektroden bereiten dagegen in dieser Hinsicht Schwierigkeiten für das theoretische Verständnis.

So behaupteten J. Ruzicka u.a. (122), daß die innere Ableitung dieses Elektrodentyps thermodynamisch nicht beschrieben werden kann, da sie auf einem "unknown and ill-defined redox system" beruhe. M.D. Smith u.a. (123) begründeten mit ähnlichen Überlegungen ihre Versuche, anstelle der Benutzung einer inneren Festableitung die übliche Zelle der inneren Flüssigableitung zu miniaturisieren, indem sie auf eine Ag/AgCl-Referenzelektrode eine wasserhaltige Polymerschicht (Polyvinylalkohol in KCl-Lösung) und darauf dann erst die PVC-Membran aufbrachten.

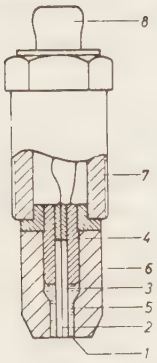
Die theoretischen Schwierigkeiten führten sogar so weit, daß überhaupt die Funktionsfähigkeit der Elektroden mit Festableitung angezweifelt wurde , das heißt,es wurde vorausgesagt, daß trotz zugegebenermaßen befriedigender Kurzzeitstabilität bei längerem Gebrauch Potentialdrifte eintreten und damit die Messungen unzuverlässig würden (122).

Aus der Arbeitsgruppe, die die Coated-Wire-Elektroden entwickelte, wurde daraufhin entgegnet (64), daß bei ihren Elektroden durchaus ein definiertes inneres Referenzsystem vorliegt: Da PVC wasser- und sauerstoffdurchlässig sei, fungiere der Platindraht als O_2-Elektrode und errichte so ein konstantes inneres Referenzpotential. Diese These wurde von A. Hulanicki und M. Trojanowicz (124) in einigen Punkten bestätigt. Sie stellten folgendes fest:

1. Bei Coated-Wire-Elektroden mit einer inneren Ag/AgCl-Ableitung stellen sich keine stabilen Potentiale ein, während bei Silberdraht- oder Graphitkontakten eine O_2-Halbzelle und somit die konstante innere Spannung gebildet wird.
2. Bei dünnen Membranen stabilisiert sich die innere Referenzelektrode schneller als bei dickeren, d.h. die Konditionierungszeit der Elektroden ist kürzer.
3. Die Stabilisierung erfolgt in mit Argon gesättigten Lösungen wesentlich langsamer.

Der Nachweis des direkten Zusammenhangs zwischen Sauerstoffpartialdruck und Normalpotential der Disk-Elektroden ist uns mit folgender Versuchsanordnung gelungen: Es wurde das in Abb. 21 dargestellte Multimeßsystem benutzt, in dem sich eine Kalium-Valinomycin-Elektrode, eine Calcium-Elektrode (125) mit dem Calcium-Carrier von W. Simon, eine Chlorid-Elektrode (126) und ein O_2-Sensor (Abb. 36) (1o4) befanden.

Abb. 36: O_2- Sensor



1: PTFE-Membran
2: Pt-Draht
3: Glasmantel
4: Referenzelektrode
5: Innenlösung
6: Elektrodenkörper
7: Gewinde
8: Steckkontakt

Letzterer ist nach dem Prinzip der Clark-Elektrode aufgebaut. Seine Abmessungen sind ähnlich denen der ionenselektiven Disk-Elektroden. Die PTFE-Membran ist nicht wie bei den üblichen Gas-Elektroden mechanisch befestigt, sondern mit der auswechselbaren Kappe verschweißt. Mit dem Digital-Nanoamperemeter DE 761 (Fresenius Apparatebau Bad Homburg) wurde eine Polarisationsspannung von 85o mV eingestellt und die Stromstärke (o,o3 - 8,65 nA) gemessen.

Als Meßlösungen wurden äquimolare KCl/$CaCl_2$-Lösungen verwendet, die in einer Glasfritte mit verschiedenen Gasmischungen gesättigt wurden. Die Variation des O_2-Partialdrucks wurde dabei mit einem Regler zur Mischung von Gasen bewerkstelligt, d.h. es wurden zuerst die gewünschten Werte durch Einstellung von N_2- und O_2-Druck grob einreguliert und dann mittels Kontrolle durch die O_2-Elektrode wenn nötig genauer eingestellt.

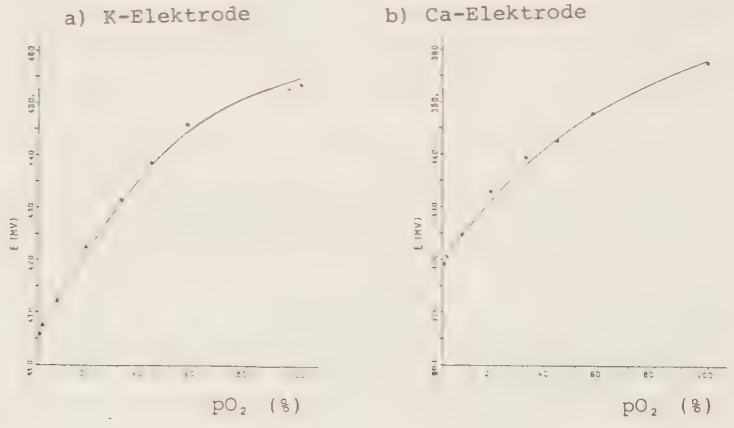
Als erstes Ergebnis dieser Versuche muß festgehalten werden, daß die Beziehung zwischen E°-Wert der Elektroden und O_2-Partialdruck stark von der Art der Elektrodenmembran abhängt. Den größten Einfluß hat dabei die mechanische Festig-

keit: Bei der chloridselektiven Membran, die von ihrer Konsistenz her wesentlich zäher als die beiden anderen Elektroden ist, sind praktisch keine durch die Änderung des O_2-Gehalts bewirkte Potentialverschiebungen festzustellen.

Diese Tatsache ist sicherlich auch mit ein Grund für den bisherigen Mangel an genaueren Untersuchungen der Funktion der inneren Ableitung, denn die üblicherweise verwendeten Coated-Wire-Elektroden sind notwendigerweise noch fester, wodurch die Potentialveränderungen bei Begasung mit O_2 noch geringer werden bzw. noch langsamer erfolgen.

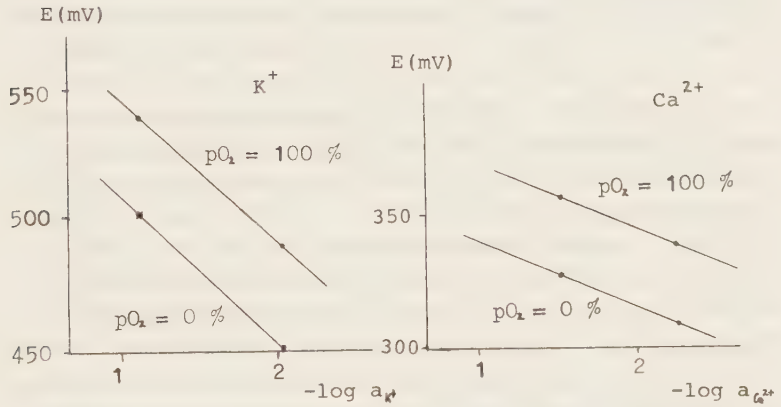
Bei der Kalium- und Calcium-Elektrode dagegen konnte ein deutlicher Zusammenhang zwischen E°-Wert und O_2-Partialdruck gemessen werden, wie Abb. 37 zeigt.

Abb. 37: Abhängigkeit des E°-Wertes vom O_2-Partialdruck



In Abb. 38 sind die Verschiebungen der Eichkurven durch die Veränderung des Sauerstoffdrucks wiedergegeben worden.

Abb. 38: Eichkurven bei verschiedenen O_2-Partialdrucken



Um Mißverständnissen vorzubeugen, muß dabei aber deutlich herausgestellt werden, daß der so festgestellte Zusammenhang der Potentialmessungen mit dem O_2-Gehalt der Meßlösungen für die Praxis keinen negativen Einfluß hat. Zum einen ist der Effekt so wenig ausgeprägt, daß kleine Schwankungen des Sauerstoffdrucks gar nicht bemerkt werden. Zum anderen bleiben selbst größere Änderungen des O_2-Drucks ohne Wirkung, solange sie nicht von längerer Dauer sind, denn die Potentialverschiebung erfolgt nur sehr langsam. So dauert es beim Übergang von o % zu 1oo % O_2-Partialdruck und umgekehrt ca. 2 Stunden, bis der Endwert erreicht ist. Außerdem bleibt natürlich selbst bei einer Beeinflussung des E°-Wertes die Elektrodenfunktion erhalten; es sind dann nur Nacheichungen erforderlich.

10. Zusammenfassung

Das Problem der Abhängigkeit verschiedener Charakteristika einer ionenselektiven Elektrode von der Membranmatrix ist in den letzten Jahren immer häufiger in Publikationen erwähnt worden. Gerade bei den für die praktische Verwendung in Industrie, Umweltschutz und klinisch-medizinischer Analytik geeigneten Elektroden ist die Wahl eines für die jeweilige ionenselektive Substanz optimalen Membran- und Elektrodentyps besonders wichtig, da hier stark matrixabhängige Funktionsparameter wie Einstellzeiten, Langzeit-Potentialkonstanz und Lebensdauer der Elektroden eine große Rolle spielen. Aber auch Eigenschaften wie Steigung der Eichkurven, Erfassungsgrenzen und Selektivität werden oft erheblich durch die Membranmatrix beeinflußt, wobei die auftretenden Modifikationen auf die unterschiedlichsten Ursachen wie Reinheit und Kristallmodifikation der ionenselektiven Grundsubstanz, Art des zugesetzten Lösungsmittels oder Polymer-Weichmachers, Mischungsverhältnis der Membrankomponenten, Konditionierung der Elektrode u.a. zurückzuführen sind.

In dieser Arbeit wurden zuerst an Hand einiger ionenselektiver Substanzen die Unterschiede zwischen Preßling-, Flüssig- und PVC-Membranen untersucht und anschließend bei dem letztgenannten Membrantyp die Auswirkungen von Matrixeffekten sowie die dadurch gegebenen Möglichkeiten zur Optimierung der Eigenschaften von ionenselektiven Elektroden näher studiert.

Zuvor wurden in einem methodischen Abschnitt die verschiedenen Möglichkeiten der Selektivitätskoeffizienten-Bestimmung diskutiert sowie bei der geeignetsten Methode eine Fehlerbetrachtung durchgeführt.

Im praktischen Teil wird zuerst über die Verwendung einiger gravimetrischer Reagenzien in homogenen Preßlingmem-

branelektroden berichtet. Dabei wurde mit dem Aufbringen einer PVC-Schicht auf die Membran ein Mittel gefunden, um gegebenenfalls die Semipermeabilität zu steigern. Bei einigen Membransubstanzen wurde der Zusammenhang zwischen Löslichkeitsprodukt und Erfassungsgrenze näher untersucht.

Bei den danach beschriebenen Flüssigmembranelektroden bewährte sich eine einfache Elektrodenkonstruktion; den direkten Vergleich zwischen Preßling- und Flüssigmembranen ermöglichte die Verwendung einiger ionenselektiver Substanzen, die sich für beide Membrantypen eignen.

Da sich im Anschluß an diese Untersuchungen die Möglichkeit bot, in Zusammenarbeit mit dem Institut für angewandte Physiologie der Universität Marburg mit einem für die Praxis besonders vorteilhaften Elektrodensystem zu arbeiten, konzentrierte ich mich im weiteren Verlauf auf Versuche mit diesem System, das auf den Disk-Membranelektroden (20) basiert.

Bei der Arbeit an der Aufgabe der Optimierung einer Kalium-Valinomycin-Elektrode gelang es, einige wichtige Aspekte des Problems der geeigneten Membranmatrix zu erfassen. Vor allem der direkte Vergleich von Elektrodenmembranen, die in der PVC-Matrix Valinomycin und Weichmacherzusatz enthalten, mit solchen, denen nur Weichmacher zugesetzt wurde, konnte Aufschlüsse über die Bedeutung und den Einfluß dieser Zusätze auf Elektrodeneigenschaften wie Selektivität und Einstellzeiten geben.

Des weiteren wurde mit der Verwendung bestimmter Weichmacherkombinationen die Möglichkeit erschlossen, auf diesem Wege die Charakteristika von ionenselektiven Elektroden zu verbessern. Es stellte sich heraus, daß die Verwendung eines Weichmachergemisches, dessen Einzelkomponenten jeweils bestimmte positive und negative Eigenschaften einer Elektrode bewirkten, zu einer Eliminierung der negativen

Effekte führte. Eine unter verschiedenen Gesichtspunkten, vor allem auch denen der Haltbarkeit und der Reproduzierbarkeit der Elektrodenherstellung, optimale Elektrode wird näher beschrieben.

Die nach dem Abschluß dieses Versuchsprogramms durchgeführten Untersuchungen führten zu Ergebnissen, die vor allem für die weiteren Forschungen über ionenselektive Elektroden interessant sein könnten. Zum einen gelang es, mit der Verwendung einer cyclischen Siloxanverbindung eine neue Grundsubstanz für ionenselektive Elektroden zu erschließen; die hier beschriebene Elektrode ist selektiv gegenüber Lithium.

Zum anderen ist mit der im letzten Abschnitt dargestellten Versuchsanordnung der Nachweis des Zusammenhangs zwischen E°-Wert und Sauerstoffpartialdruck erbracht worden, was als Beitrag zur Diskussion über die Funktion der inneren Festableitung zu verstehen ist.

11. Literaturverzeichnis

(1) K.Cammann: Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden (Berlin-Heidelberg-New York 1973), S. 67
(2) M.S.Frant/J.W.Ross: Science 154 (1966), 1553
(3) K.Cammann, S. V
(4) R.P.Buck: Anal.Chem. 48 (1976), 23R
(5) N.Kamo u.a.: Talanta 24 (1977), 111
(6) M.S.Shikanova u.a.: Zh.Anal.Khim. 31 (1976), 33
(7) M.Kessler u.a.: Ion and Enzym Electrodes in Biology and Medicine (München-Berlin-Wien 1976), S. 30
(8) R.P.Scholer/W.Simon: Chimia 24 (1970), 372
(9) Orion Research: Ionen- und Gas-sensitive Electroden (1973)
(10) E.Pungor (Hrsg.): Ion Selective Electrodes (Budapest 1973)
(11) J.Koryta: Ion-selective Electrodes (Cambridge 1975)
(12) N.Lakshminarayanaiah: Membrane Electrodes (New York-San Francisco-London 1976)
(13) W.Simon u.a.: Pure Appl.Chem. 44 (1975), 613
(14) G.G.Guilbault: Bull.Soc.Chim.Belge 84 (1975), 679
(15) B.P.Nikolskii u.a.: Zh.Anal.Khim. 30 (1975), 2223
(16) J.D.R.Thomas/G.Moody: Proc.Anal.Div.Chem.Soc. 12 (1975), 48
(17) J.Koryta: Anal.Chim.Acta 91 (1977), 1
(18) W.D.Meredith: Chem.and Ind. 1974, 764
(19) R.W.Cattrall/H.Freiser: Anal.Chem. 43 (1971), 1905
(20) J.G.Schindler/W.Riemann: Biomed.Techn. 20 (1975), 75
(21) J.Ruzicka/J.C.Tjell: Anal.Chim.Acta 49 (1970), 346
(22) J.Ruzicka/E.H.Hansen: Anal.Chim.Acta 69 (1974), 129
(23) M.Cremer: Z.Biol. 47 (1906), 562
(24) I.M.Kolthoff/H.L.Sanders: J.Am.Chem.Soc. 59 (1937), 416
(25) M.R.J.Wylie/H.W.Patnode: J.Phys.Chem. 54 (1950),204
(26) G.Eisenman u.a.: Science 126 (1957), 831
(27) W.Severinghaus/A.F.Bradley: J.Appl.Physiol. 13 (1958), 515

(28) E.Pungor u.a.: Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 41 (1964), 239
(29) J.W.Ross: Science 156 (1967), 1378
(30) L.A.R.Pioda u.a.: Anal.Lett. 2 (1969), 665
(31) J.W.Ross, in: Ion Selective Electrodes (Washington 1969)
(32) G.G.Guilbault/J.G.Montalvo jr.: J.Am.Chem.Soc. 91 (1969), 2164
(33) G.J.Moody u.a.: Analyst 95 (1970), 910
(34) D.Ammann u.a.: Anal.Lett. 5 (1972), 843
(35) J.G.Schindler/W.Riemann: Elektrochemische Multimeßsysteme für Physiologie und Medizin (Marburg/Lahn 1977), S. 79
(35a) J.G.Schindler u.a.: Chimia 31 (1977), 404
(36) M.S.Mohan/G.A.Rechnitz: Anal.Chem. 45 (1973), 1323
(37) H.J.Nielsen/E.H.Hansen: Anal.Chim.Acta 85 (1976), 1
(38) J.Vesely u.a.: Anal.Chim.Acta 62 (1972), 1
(39) T.Nomura/G.Nakagawa: Anal.Lett. 8 (1975), 873
(40) A.M.G.MacDonald/K.Toth: Anal.Chim.Acta 41 (1968), 99
(41) J.Vesely: Coll.Czech.Chem.Commun. 39 (1974), 710
(42) R.E.van de Leest: Analyst 101 (1976), 433
(43) A.M.Y.Jaber u.a.: Analyst 101 (1976), 179
(44) R.W.Cattrall/D.M.Drew: Anal.Chim.Acta 77 (1975), 9
(45) R.Geyer/P.Stein: Wiss.Z.TH Leuna-Merseburg 17 (1975), 364
(46) A.S.Bychkov u.a.: Zh.Anal.Khim. 31 (1976), 2114
(47) A.Tateda/H.Murakami: Bull.Chem.Soc.Jap. 47 (1974), 2885
(48) A.Jyo u.a.: Bull.Chem.Soc.Jap. 47 (1974), 2862
(49) R.Geyer/I.Preuss: Z.Chem. 14 (1974), 29 und 368
(50) O.Åström: Anal.Chim.Acta 80 (1975), 245
(51) W.A.Hildebrandt/K.H.Pool: Talanta 23 (1976), 469
(52) G.J.Moody/J.D.R.Thomas: Chem.and Ind. 1974, 644
(53) E.Hopirtean u.a.: Rev.Roum.Chim. 19 (1974), 921
(54) C.Fabiani: Anal.Chem. 48 (1976), 865
(55) M.Mascini/F.Palozzi: Anal.Chim.Acta 73 (1974), 375

(56) T.N.Dobbelstein/H.Diehl: Talanta 16 (1969), 1341
(57) G.Baum/M.Lynn: Anal.Chim.Acta 65 (1973), 393
(58) W.A.Hildebrandt/K.H.Pool: Talanta 23 (1976), 469
(59) A.Hulanicki/Z.Augustowska: Anal.Chim.Acta 78 (1975), 261
(60) G.Johansson/K.Edström: Talanta 19 (1972), 1623
(61) J.Vesely/K.Stulik: Anal.Chim.Acta 73 (1974), 157
(62) N.Ishibashi/K.Kina: Bull.Chem.Soc.Jap. 46 (1973), 2454
(63) V.A.Zarinskii u.a.: Zh.Anal.Khim. 31 (1976), 1131
(64) R.W.Cattrall u.a.: Anal.Chim.Acta 76 (1975), 269
(65) F.R.Shu/G.G.Guilbault: Anal.Lett. 5 (1972), 559
(66) K.Garbett: Proc.Anal.Div.Chem.Soc. 12 (1975), 60
(67) R.G.Bates/R.A.Robinson: Pure Appl.Chem. 37 (1974), 573
(68) G.J.Moody/J.D.R.Thomas: Talanta 19 (1972), 623
(69) Metrohm: Ionen-spezifische Elektroden (1971)
(70) E.W.Baumann: Anal.Chem. 47 (1975), 959
(71) K.Srinivasan/G.A.Rechnitz: Anal.Chem. 41 (1969), 1203
(72) C.Harzdorf/H.Keim: Z.Anal.Chem. 279 (1976), 263
(73) F.Oehme: Glas-Instr.-Techn. 19 (1975), 594
(74) R.P.Buck: Anal.Chim.Acta 73 (1974), 321
(75) K.Cammann, S.178
(76) F.A.Schultz/D.E.Mathis: Anal.Chem. 46 (1974), 2253
(77) A.Hulanicki u.a.: Anal.Chim.Acta 69 (1974), 409
(78) M.Busch: Ber.Dt.Chem.Ges. 38 (1905), 856 und 861
(79) A.V.Gordievskii u.a.: Zh.Anal.Khim. 27 (1972), 772
(80) A.Gutbier: Z.Angew.Chem. 18 (1905), 494
(81) W.U.Malik u.a.: J.Electroanal.Chem. 72 (1976), 111
(82) Commission on Analytical Nomenclature: Pure Appl.Chem. 48 (1976), 127
(83) C.Liteanu u.a.: Anal.Chem. 48 (1976), 2013
(84) A.Hulanicki/M.Maj: Talanta 22 (1975), 767
(84a) G.A.Qureshi/J.Lindquist: Anal.Chim.Acta 67 (1973), 243

(85) E.Krause/R.Becker: Ber.Dt.Chem.Ges. 53 (1920), 173
(86) N.Allen/N.H.Furman: J.Am.Chem.Soc. 54 (1932), 4625
(87) H.Ballczo/H.Schiffner: Z.Anal.Chem. 152 (1956), 3
(88) W.Prodinger: Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse (Stuttgart 1957), S. 236
(88a) A.Tateda: Mem.Fac.Sci.,Kyushu Univ. 8 (1973),213
(89) N.V.Bausova u.a.: Zh.Anal.Khim. 28 (1973), 2042
(90) H.Hirata/M.Ayuzawa: Chem.Lett. 1974, 1451
(91) H.-J.Strüh: Untersuchungen mit der fluoridionenselektiven Elektrode (Diplomarbeit, Marburg 1975)
(92) P.A.Evans u.a.: Lab.Pract. 20 (1971), 644
(93) K.Cammann, S. 77
(94) N.Parthasarathy u.a.: Anal.Chim.Acta 68 (1974),185
(95) G.Wittig u.a.: Lieb.Ann. 563 (1949), 118 und 126
(96) W.Prodinger, S. 17
(97) E.Hopirtean u.a.: Rev.Roum.Chim. 19 (1974), 1651
(98) W.Prodinger, S. 16
(99) M.Sharp: Anal.Chim.Acta 76 (1975), 165
(100) S.Morazzani-Pelletier/M.A.Baffier: J.Chim.Phys. 62 (1965), 429
(101) E.B.Buchanan/J.L.Seago: Anal.Chem. 40 (1968), 517
(102) E.Pungor u.a.: Z.Chem. 5 (1965), 9
(103) R.Geyer/W.Syring: Z.Chem. 6 (1966), 92
(104) J.G.Schindler/W.Riemann, S.53
(105) S.G.Waley, Adv. in Protein Chem. 21 (1966), 1
(106) U.Fiedler/J.Ruzicka: Anal.Chim.Acta 67 (1973), 179
(107) U.Fiedler: Anal.Chim.Acta 89 (1977), 111
(108) P.C.Meier u.a.: Med.Progr.Techn. 5 (1977), 1
(109) U.Fiedler: Anal.Chim.Acta 89 (1977), 101
(110) M.S.Frant/J.W.Ross: Science 167 (1970), 987
(111) J.Pick u.a.: Anal.Chim.Acta 64 (1973), 477
(112) J.Ruzicka u.a.: Anal.Chim.Acta 67 (1973), 155
(113) R.W.Cattrall u.a.: Anal.Chem. 46 (1974), 2223
(114) B.P.Nikolskii u.a.: Zh.Anal.Khim. 29 (1974), 205
(115) M.Oehme/W.Simon: Anal.Chim.Acta 86 (1976), 21

(115a) J.G.Schindler u.a.: Biomed.Techn. 21 (1976), 135
(116) G.A.Rechnitz/E.Eyal: Anal.Chem. 44 (1972), 370
(117) O.Ryba u.a.: Coll.Czech.Chem.Commun. 38 (1973), 497
(118) H.Seto u.a.: Chem.Lett. 1975, 483
(119) J.Petranek/O.Ryba: Anal.Chim.Acta 72 (1974), 375
(120) O.Ryba/J.Petranek: Talanta 23 (1976), 158
(120a) Deutsche Patentanmeldung,Aktenzeichen P 27 50 807.2
(121) M.Güggi u.a.: Anal.Lett. 8 (1975), 857
(122) J.Ruzicka u.a.: Anal.Chim.Acta 67 (1973), 155
(123) M.D.Smith u.a.: Anal.Chem. 45(1973), 1782
(124) A.Hulanicki/M.Trojanowicz: Anal.Chim.Acta 87 (1976), 411
(125) J.G.Schindler: Biomed.Techn. 22 (1977), 235
(126) J.G.Schindler u.a.: Biomed.Techn. 22 (1977), 209

Ich danke Herrn Prof. Dr. G.Stork für die Anregungen und Hilfen bei der Anfertigung dieser Arbeit.
Herrn Dr.Dr. J.G.Schindler sowie seinen Mitarbeitern danke ich für die Unterstützung bei der Arbeit mit den ionenselektiven Disk-Elektroden, Herrn Dipl.-Chem. Uwe Schulte für die Hilfe bei der Erstellung der Computerprogramme.
Der Firma Fresenius Apparatebau, Bad Homburg, spreche ich für die Überlassung von Meßgeräten und Chemikalien meinen Dank aus.

Lebenslauf

Ich wurde am 3.9.1949 in Sehlde (Kreis Wolfenbüttel) als Sohn von Rudi Strüh und Greta Strüh, geb. Szelwies, geboren. Von 1956 bis 1960 besuchte ich die Grundschule in Mannheim, anschließend das Hans-Thoma-Gymnasium in Lörrach, wo ich 1968 das Abitur ablegte. Im selben Jahr begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität Basel. 1971 wechselte ich an die Philipps-Universität Marburg/Lahn, wo ich 1975 das Studium mit dem Diplom abschloß. Das Thema meiner Diplomarbeit, die ich bei Prof. Dr. G.Stork anfertigte, lautete: "Untersuchungen mit der fluoridionenselektiven Elektrode". Die vorliegende Promotionsschrift entstand ebenfalls unter der Anleitung von Prof. Dr. G.Stork.